THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean MARTIN

Pharmacien – Licencié ès-sciences physiques

PREMIÈRE THÈSE

Fixation et transport de l'uranium par les substances humiques

---

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Oxydes et sulfures stoechiométriques

Soutenues le 8 mars 1962 devant la commission d'examen

MM. J. AUBRY		Président
R. FAIVRE Ph. DUCHAUFOUR	}	Examinateurs
J. M. BLOCH		Invité

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean MARTIN

Pharmacien – Licencié ès-sciences physiques

PREMIÈRE THÈSE

Fixation et transport de l'uranium par les substances humiques

---

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Oxydes et sulfures stoechiométriques

Soutenues le 8 mars 1962 devant la commission d'examen

MM. J. AUBRY — Président

R. FAIVRE, Ph. DUCHAUFOUR — Examinateurs

J. M. BLOCH — Invité

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

Doyen :

M. ROUBAULT

Assesseur :

M. AUBRY

Doyens honoraires :

MM. CORNUBERT, DELSARTE, URION

Professeurs honoraires :

MM. GUTTON, CROZE, RAYBAUD, LAFFITTE, LERAY, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN, LONGCHAMBON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUERIN, CHEVALLIER

Maîtres de conférences honoraires :

MM. RAUX, LIENHART

PROFESSEURS

MM. URION, Chimie biologique
DELSARTE, Analyse supérieure
ROUBAULT, Géologie
VEILLET, Biologie animale
ECHEVIN, Botanique
BARRIOL, Chimie théorique
BIZETTE, Physique
GUILLIEN, Electronique
GIBERT, Chimie physique
HERVE, Calcul diff. et intégral
LEGRAS, Mécanique rationnelle
DAVID, Chimie organique
BOLFA, Minéralogie
NICLAUSE, Chimie
FAIVRE, Physique appliquée
AUBRY, Chimie minérale
DUVAL, Chimie
COPPENS, Radiogéologie
FRUHLING, Physique
LIONS, M.M.P.
SUHNER, Physique expérimentale
HILLY, Géologie
LE GOFF, Génie chimique
CHAPON, Chimie biologique
HEROLD, Chimie industrielle
SCHWARTZ, Exploitation minière
GAYET, Physiologie
MANGENOT, Phytopathologie
MALAPRADE, Chimie
HADNI, Physique
DELAMARE-DEBOUTEVILLE, Zoologie
BONVALET, Mécanique physique
Mme ROIZEN, Physique
KERN, Minéralogie
BASTICK, Chimie
DUCHAUFOUR, Pédologie
N., Chimie ind. organique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. WERNER, Botanique
GARNIER, Agronomie
REGNIER, Physico-chimie
WEPPE, Minéralogie appliquée
BERNARD, Géologie
RENARD, Physique théor. et nucl.
CONDE, Zoologie
GOSSE, Génie chimique
CHAMPIER, Physique
GAY, Chimie biologique
ROCCI, Géologie
VUILLAUME, Psychophysiologie
PLAN, Mécanique physique
Mme BASTICK, Chimie M.P.C. (Epinal)
GUDEFIN, Physique
MARI, Chimie (I.S.I.N.)
LAFON, Physique (I.S.I.N.)
HORN, Physique
EYMARD, Math. (propédeutique)
CERF, Mathématiques générales
FRENTZ, Biologie animale
Mme HERVE, Math. (propédeutique)
DANYZS, Mécanique physique (chargé de cours) (I.S.I.N.)
AUROUZE, Paléontologie
FELDEN, Physique M.P.C. (Epinal)

Secrétaire Principal : M. CARON

A ma femme

A mes parents

Témoignage de profonde affection

A mon maître,

Monsieur le Professeur J.M. BLOCH

Hommage respectueux.

AVANT-PROPOS

Le sujet de ce travail s'inscrit dans le programme d'étude proposé par contrat par le Service de Minéralogie du Commissariat à l'Energie Atomique au Laboratoire de Toxicologie de Monsieur le Professeur BLOCH, à la Faculté de Pharmacie de Nancy.

En nous proposant ce travail dans son laboratoire et en nous guidant au fil des années, Monsieur le Professeur BLOCH n'a cessé de nous prodiguer ses encouragements et ses conseils très éclairés. Nous sommes heureux d'assurer notre Maître de notre profonde reconnaissance et de notre très sincère attachement.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur le Professeur AUBRY pour l'attention qu'il a bien voulu porter au cours de nos travaux et nous sommes très honorés de le voir présider le jury de notre thèse.

Notre reconnaissance s'adresse aussi à Monsieur le Professeur FAIVRE qui a accepté de s'intéresser à notre travail et de le juger.

Nous sommes heureux de remercier ici Monsieur le Professeur DUCHAUFOUR et de le compter parmi les membres de notre jury.

Nous remercions vivement le Commissariat à l'Energie Atomique et plus particulièrement Monsieur BRANCHE, succédant au regretté J. CHERVET à la direction de Service de Minéralogie, pour les conseils, les encouragements et l'aide qu'ils nous ont dispensés dans le courant de notre travail et pour sa publication.

Nous exprimons notre gratitude à tous nos Maîtres dans l'Université pour leur enseignement et leurs encouragements.

Nos remerciements s'adressent enfin à Madame RIEB, technicienne-chimiste, et à tous nos camarades de laboratoire pour leur amicale collaboration.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538128_0041

ÉTATS NATURELS DE L'URANIUM
SES RAPPORTS AVEC LA MATIÈRE ORGANIQUE DU SOL

I - LES GITES URANIFERES

Les minerais uranifères peuvent être classés en trois grands groupes = les minerais noirs, les minerais colorés et les minerais à uranium dispersé.

- Les minerais noirs se trouvent dans les gisements profonds et contiennent des composés d'uranium tétravalent : ils constituent le matériau primitif dont la formation serait contemporaine de celle de la roche environnante ; c'est le cas de la pechblende $UO_{2,2 \text{ à } 2,67}$.

- Les altérations de ces minerais noirs par action des agents atmosphériques et leur désintégration naturelle, provoquent l'oxydation d'une partie de l'uranium qui passe à l'état hexavalent. Les oxydes uraniques et les combinaisons de l'ion uranyle ainsi formés constituent les minerais colorés : ils sont secondaires puisque l'uranium qu'ils contiennent provient des minerais noirs. L'exemple en est l'autunite $Ca[(UO_2)_2(PO_4)_2]$, 10 à 12 H_2O.

- Les minerais à uranium dispersé comprennent :

a) des minéraux définis dans lesquels l'uranium remplace stœchiométriquement un autre métal (U^{4+} dans la série pyrochlore-microlite $(Na,Ca,U)_2(Ta,Nb)_2O_6(O,OH,F)$) ou bien constitue une impureté (phosphorite uranifère du Quercy).

b) les charbons et les schistes uranifères. Ces charbons appelés carburanes, et anciennement thucolite, et ces schistes contiennent, en plus de la matière hydrocarbonée et de l'argile, de fines inclusions de minerais primaires uranifères. Mais souvent l'uranium ne peut être décelé sous aucune forme minéralogique connue, bien que la teneur des produits en cet élément puisse atteindre plusieurs dizaines de grammes pour mille grammes de minerais. On a alors pensé que dans ces matériaux, auxquels les termes de minéraux ou de minerais d'uranium ne s'appliquent plus exactement, le métal serait lié directement à la matière organique.

En 1960, J. CHERVET nous a communiqué une observation faite sur un site uranifère révélé par sa radioactivité : l'uranium présent dans ce terrain se trouve uniquement disséminé dans la couche de terre arable de quelques dizaines de centimètres d'épaisseur et la roche sous-jacente se montre stérile. De plus, les éléments de désintégration qui accompagnent normalement l'uranium dans un gisement primaire ne sont pas présents. Il est ainsi permis de penser que l'uranium a seul migré et se rencontre fixé sous forme de composés organiques ; le radium notamment, dont les propriétés chimiques sont différentes, n'a pas suivi.

II - COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DE L'URANIUM

En admettant une dissémination uniforme de U dans les roches lors de la mise en place, quels sont les mécanismes permettant de rendre compte de la formation des gîtes uranifères dans leurs principaux aspects ?

Les phénomènes magmatiques ont dû mettre en place les filons de minerais primaires.

Les effets de la radioactivité propre de ces matériaux, les réactions dues aux roches voisines, l'action des eaux thermales et l'érosion qui permet aux eaux de surface et d'infiltration d'atteindre ces filons, contribuent à l'oxydation en U(VI) avec formation de produits secondaires colorés. U(IV) comme Th(IV) est une forme quasi fixe d'uranium, parce que soluble seulement en milieu très acide.

Son oxydation, spontanée à l'air, en U($\overline{VI}$) conduit au contraire par "l'extrême mobilité de l'uranium hexavalent", [17] à une migration importante.

Les sels d'uranyle solubles pourront se déplacer ainsi en solution et se déposer ensuite par évaporation ou par action d'agents précipitants. Les combinaisons de U($\overline{VI}$) moins solubles sont décomposées par l'acidité des eaux circulantes. Celles-ci peuvent renfermer des acides carbonique, nitrique, sulfurique et des matières organiques acides.

Après attaque de matériaux uranifères, ces eaux de circulation transportent U($\overline{VI}$) aussi longtemps que la stabilité du système est préservée. Puis la précipitation de U($\overline{VI}$) a lieu : par action de réactifs naturels minéraux (PO_4^{3-}, SiO_2 par exemple) mais aussi sous l'influence de la matière organique des sols.

HEINRICH [69] propose pour cela trois hypothèses :

- Les matériaux hydrocarbonés fixent de l'uranium circulant en solutions dans le sol.

- La désintégration de l'uranium naturel dans le sol libère une énergie permettant aux hydrocarbures liquides de se polymériser et de se transformer en substances solides. Au cours de la formation de celles-ci, l'uranium se trouve englobé ou adsorbé au sein de la substance organique.

- La matière organique et l'uranium précipitent dans le sol conjointement [33].

Chacune de ces trois hypothèses semble pouvoir se vérifier lorsqu'on examine divers gisements où l'uranium est accompagné de matériaux organiques.

III - LA MATIERE ORGANIQUE DU SOL

La matière organique contenue dans ces matériaux constituait initialement la matière vivante, végétale et animale. La destruction des végétaux est l'œuvre des êtres vivants, principalement des bactéries et par un enchaînement de transformations assez bien connues, elle aboutit à la production d'humus ou de sapropel, en quelques années ou dizaines d'années, en un temps accessible à l'observation humaine. Ces matériaux continuent à évoluer et forment la tourbe, puis les lignites, les charbons ou les sédiments marins.

Cette suite de transformations capables de produire des charbons ou des sédiments carbonés n'est pas observable vu le nombre de millénaires sans doute indispensables à leur achèvement ; elles n'en constituent pas moins l'hypothèse la plus logique de la genèse des matières organiques constitutives des roches.

D'autre part, les eaux circulantes responsables du transport des éléments loin de leur gisement primitif, contiennent en plus de ces éléments, des matières organiques en solution ou en suspension, provenant du lessivage des terrains superficiels. Leur floculation ou leur précipitation provoquent l'accumulation des sédiments mixtes organo-minéraux.

IV - LES "ACIDES HUMIQUES"

Les terres de couverture contiennent donc des matières organiques dont l'ensemble forme l'humus. Il s'agit des produits de décomposition des végétaux par les agents de fermentation et de putréfaction (bactéries, champignons, etc.), des produits des métabolismes de ces agents ainsi que des résidus que forment leurs cadavres. L'analyse pédologique fractionne cet humus en acides fulviques, acides humiques et humines. [19]

Les premiers acides sont solubles en milieu acide, les seconds en milieu basique ; les humines forment un résidu insoluble en milieu acide ou basique.

Les acides humiques sont quantitativement les plus importants. Sans que leur formule soit encore déterminée, -sa complexité semble grande, révélant vraisemblablement un mélange d'espèces chimiques-, des propriétés constantes leur sont reconnues : ils présentent dans certaines fonctions organiques des ions hydrogène échangeables contre des cations métalliques.

La détermination qualitative de l'existence de sels [54, 86], appelés humates, contenant divers ions alcalins, alcalinoterreux et de métaux lourds (Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, UO_2^{2+}, ...) suggère l'étude quantitative du phénomène de fixation et d'échange ionique en ce qui concerne plus spécialement l'uranium.

Cette recherche devient intéressante si elle montre l'existence de deux phases urano-organiques : d'une part une combinaison acide humique-uranium insoluble, d'autre part une forme soluble d'un

composé organique d'uranium. Cette dernière phase assurerait la migration de l'uranium, jusqu'à rencontrer des conditions nouvelles rompant la stabilité du composé et floculant l'uranium sous la forme d'une phase humique insoluble ou sous toute autre forme fixe ne comprenant plus de matière organique. [33] Cette recherche de phases urano-humiques stables se justifie a priori par trois constatations :

- la présence constante d'uranium hexavalent sous la seule forme du cation divalent uranyle UO_2^{2+} ;

- l'existence reconnue d'humates de métaux mono et plurivalents ;

- la tendance de l'ion uranyle à fournir des combinaisons avec de très nombreuses substances organiques qui, -sans atteindre sans doute la complexité supposée de la structure des acides humiques-, présentent des structures et des propriétés très variées.

Notre travail cherche à exploiter au mieux ces constatations préliminaires pour les combiner en vue de l'étude des phases humiques uranifères.

Il constitue en partie l'objet du contrat de recherche n° 3807 liant le Laboratoire de Toxicologie de la Faculté de Pharmacie de Nancy avec le Service de Minéralogie du Commissariat à l'Energie Atomique.

Dès maintenant nous tenons à remercier ce service, et en particulier le regretté J. CHERVET, qui dirigeait celui-ci, ainsi que Monsieur BRANCHE, Chef de Service, pour l'aide matérielle et l'appui qu'ils nous ont fournis.

Dans la première partie de ce travail, nous rappelons les principales propriétés chimiques de l'uranium en relation avec son comportement géochimique superficiel et les modes connus ou hypothétiques de migration de l'uranium dans les sols. Les combinaisons chimiques de l'uranium se révèlent diversement adaptées à la migration de l'ion UO_2^{2+} et à sa fixation ultérieure : les plus aptes d'entre elles constituent nos matériaux uranifères de départ. Certains de ceux-ci nous sont fournis par le C.E.A. ; d'autres sont disponibles commercialement ; d'autres enfin ont été préparés au laboratoire. Nous décrivons rapidement leur synthèse.

Dans la seconde partie, nous indiquons les diverses méthodes analytiques employées dans notre travail, et leur adaptation au dosage des mélanges que nous avons dû analyser.

La notion d'"acides humiques" est abordée dans la troisième partie. Ce matériau est particulièrement complexe : les caractères décrits par les auteurs semblent quelquefois discordants et il est souvent difficile d'établir une relation entre leurs résultats. Ce manque de cohésion dans la littérature s'explique facilement lorsque l'on considère la diversité des matériaux de départ, la variété des méthodes d'extraction des acides humiques. Quoiqu'il en soit, nous avons préparé des "acides humiques" et les avons purifiés ; nous décrivons les méthodes employées dans ce but au premier chapitre de la quatrième partie.

A défaut d'une structure et d'une formule chimique parfaitement définies, nous exposons les propriétés accessibles à la détermination pratique : leurs faibles variations, -acceptables pour des produits d'origine naturelle-, montrent bien que nos acides humiques, préparés continuellement durant quatre années, constituent une entité reproductible. La description des combinaisons non uranifères des acides humiques que nous avons obtenues (ces composés sont des humates métalliques, analogues aux sels d'un acide organique fort) et le calcul des quantités des divers cations fixés exprimées en milliéquivalents - gramme pour 100 grammes d'acides humiques révèlent une capacité d'échange cationique caractéristique de notre produit.

Au deuxième chapitre, sont rapportées les expériences de fixation de l'uranium à partir de ses solutions.

Les divers matériaux uranifères décrits dans la première partie de notre travail nous fournissent des solutions dont les pH se situent par paliers entre les valeurs pH = 1 et pH = 8,5, permettant d'imiter les conditions naturelles d'existence des formes solubles d'uranium jusque dans leurs aspects les plus extrêmes. Les humates d'uranium obtenus à partir de ces produits sont étudiés en détail.

Le troisième chapitre de cette quatrième partie décrit la recherche de formes de solubilisation de l'uranium par action de matériaux humiques. Nous désirons ainsi étudier les conditions d'obtention d'un composé soluble formé par nos acides humiques avec l'uranyle. Et nous considérons la précipitation ultérieure de cette solution par les humates que nous avons préparés auparavant et par quelques espèces chimiques représentant les matériaux géologiquement les plus courants près de la surface du sol.

Quitte à y revenir par la suite, une remarque importante s'impose dès maintenant : nos résultats ne prétendent pas à généralisation. Ils concernent les acides "humiques" tels que nous les avons préparés et utilisés. Ils se particularisent donc par la nature de notre matériau de départ et par le mode d'extraction utilisé.

Nous n'avons pas cherché à reproduire au laboratoire les phénomènes naturels risquant d'intervenir dans le cycle de migration de l'uranium. Nous avons au contraire tenté d'isoler le mieux possible des complexes purifiables existant entre l'uranium et une fraction définie de substances humiques, quitte à dénaturer partiellement ces dernières afin de pouvoir les séparer.

En particulier, nos acides humiques ne présentent aucun caractère réducteur vis à vis de l'uranium hexavalent, quelque soit le pH des mélanges employés. Ils ne fixent pas l'uranium par réduction du cation uranyle, puis précipitation d'uranium tétravalent.

Le mécanisme, proposé par quelques auteurs, de la genèse de certains gisements d'uranium contenant des matières organiques, implique un milieu réducteur obtenu par des processus biologiques affectant des matériaux organiques : il s'ensuit une réduction de l'uranium hexavalent et la formation d'oxydes tétravalents (uraninite) visibles ou disséminés dans la masse organique. En aucun cas un tel mécanisme n'intervient avec nos acides humiques. Nous ne pensons pas que cela constitue une lacune importante dans l'étude du rôle géochimique de l'humus, qui est essentiellement un phénomène superficiel ; l'aération du milieu est certainement suffisante pour assurer l'oxydation des formes d'uranium de valences moindres que 6 à l'état d'ion uranyle et celui-ci est seul stable dans ces conditions.

PREMIÈRE PARTIE

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET COMPORTEMENT GÉOCHIMIQUE SUPERFICIEL DE L'URANIUM

I - RAPPEL DES PROPRIETES CHIMIQUES DE L'URANIUM

1.1/ Il présente plusieurs valences. Dans le système uranium-oxygène, leurs valeurs paraissent comprises entre 4 et 8, avec les oxydes communément décrits UO_2, U_3O_8, UO_3 et UO_4, $2H_2O$. A côté de ceux-ci, d'autres phases (U-O) sont reconnues, dont certaines répondent à des formules non stœchiométriques [38].

1.2/ L'uranium en solution aqueuse présente quatre états d'oxydation bien définis, avec les ions U^{3+}, U^{4+} et les cations uranyle UO_2^+ et UO_2^{2+} correspondant aux valences 5 et 6.

Les solutions aqueuses correspondantes ont en général une faible stabilité et présentent très souvent une hydrolyse marquée :

a) Les solutions aqueuses de U^{3+} sont instables : U^{3+} réduit l'eau pour former U^{4+} et engendrer de l'hydrogène.

b) Le cation U^{4+} existe en solution acide. Son hydrolyse fournirait d'abord le complexe $U(OH)^{3+}$ puis $U(UOOH)_n^{n+4}$.

c) Le cation UO_2^+ décelé en solution diluée acide correspond au degré de stabilité le plus faible de l'uranium en solution ; il se dismute en U^{4+} et UO_2^{2+}.

d) L'existence du radical UO_2^{2+} libre est contestée. Il est certain qu'il entre dans la structure des complexes facilement formés par l'uranium hexavalent.
Les sels correspondants, ou sels d'uranyle, ont une réaction acide en solution. Leur hydrolyse forme des ions polymères du type $U_2O_5^{2+}$ et $U_3O_8^{2+}$ [38].

Les schémas ci-dessous indiquent les potentiels d'oxydoréduction (en volts), entre les quatre états de valence de l'uranium :

$$U^\circ \xrightarrow{1,80} U^{3+} \xrightarrow{0,61} U^{4+} \xrightarrow{-0,62} UO_2^+ \xrightarrow{-0,05} UO_2^{2+}$$

$$U^{4+} \xrightarrow{\quad -0,334 \quad} UO_2^{2+}$$

en solution acide $HClO_4$ 0,1 M.

$$U^\circ \xrightarrow{2,17} U(OH)_3 \xrightarrow{2,14} U(OH)_4 \xrightarrow{0,62} (UO_2)(OH)_2$$

en solution basique [45].

Seules les solutions d'uranium hexavalent sont stables à l'air.

1.3/ Complexes de l'uranium :

La facilité de former des complexes caractérise l'uranium en solution [38].

D'une part avec l'ion U^{4+}, des complexes sont connus avec les anions chlorure, sulfate, thiocyanate, acétate, carbonate et avec des molécules organiques telles que l'acétylacétone.

D'autre part les auteurs pensent que l'uranium hexavalent est introduit sous la forme du cation UO_2^{2+} dans des complexes formés par la plupart des anions communs. La stabilité de ces molécules dépend du pouvoir complexant de l'anion ; les solutions aqueuses obtenues contiennent en équilibre la forme complexée et la forme libre, mais non isolable, du radical uranyle.

La stabilité des complexes croît dans la série nitrate, chlorure, sulfate [56].

La solution de sulfate d'uranyle contient peu d'ions UO_2^{2+} et surtout des ions complexes $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ et $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ [15, 38].

Les anions organiques ont aussi une action complexante variable vis à vis de l'uranyle. Les anions dicarboxyliques sont plus actifs que les anions monoacides, par suite de l'apparition probable de cycles stables dans lesquels deux carboxyles sont reliés par un radical uranyle. Mais il existe aussi de nombreux complexes mixtes stables dans lesquels un anion minéral complexe contenant l'uranyle est relié à un radical organique à caractère cationique [38]. Ces complexes sont très employés au laboratoire et dans l'industrie pour extraire et concentrer l'uranium de solutions aqueuses diluées contenant d'autres métaux : les combinaisons organiques sont liquides (extraction liquide- liquide par les cétones, les amines, les glycols...) ou solides (extraction sur résines échangeuses d'anions).

1.4/ Enfin nous noterons la photoréduction de l'uranium hexavalent en présence de réducteurs minéraux (iodure, sulfite) ou organiques (acide oxalique, éther) [56]. Le cation uranyle UO_2^{2+} est réduit en ion uraneux U^{4+}, la réduction est réversible lorsqu'elle a lieu en présence d'oxygène ou d'air.

II - PRINCIPAUX OXYDES D'URANIUM UTILISES DANS NOTRE TRAVAIL

2.1/ L'oxyde UO_2, céramique nucléairement pur, produit Merck n° 8.471, se présente sous la forme d'une poudre brun-noir. Sa mise en solution pour obtenir une liqueur de U^{4+}, est difficile : l'attaque par un mélange de H_3PO_4 et HF fournit une solution uraneuse [56].

D'autre part, l'attaque acide ou la fusion alcaline en présence d'oxydants fournit facilement des solutions uraniques.

2.2/ L'oxyde "U_3O_8" : nous avons employé un fragment de pechblende massive fourni par le C.E.A. Fortement radioactif, l'échantillon n'a pas subi d'altération et ne contient pas d'inclusions étrangères. Néanmoins, l'origine naturelle du produit implique la présence obligatoire de UO_2, de UO_3 et des produits de désintégration de l'uranium. Aussi cet oxyde ne nous a-t-il pas servi à préparer nos solutions uranifères de référence, que nous désirons aussi pures que possible. Il est utilisé à l'état brut dans des expériences de lixiviation par diverses solutions.

2.3/ L'oxyde UO_3 : nous l'avons préparé d'abord par thermolyse à 400°C de l'uranate d'ammonium [22].

Il nous est maintenant fourni par le C.E.A. (Usine du Bouchet) sous forme d'un produit nucléairement pur à 99,999 %. C'est une poudre jaune-orangé, soluble notamment dans les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, acétique. Les solutions aqueuses à pH déterminé, contenant CO_2 et des ions HCO_3^- et CO_3^{2-}, le dissolvent également en formant les anions complexes uranylcarbonates. En milieu alcalin, l'eau oxygénée dissout aussi UO_3 en produisant des peruranates solubles.

III - PRINCIPAUX SELS D'URANIUM EMPLOYES DANS NOTRE TRAVAIL

Indiquons dès maintenant que ces sels sont représentés par des formules écrites le plus simplement possible ; elles ne tiennent pas compte des structures réelles des complexes contenus dans les solutions, mais représentent le corps tel qu'il est décrit traditionnellement à l'état anhydre.

3.1/ Uranium tétravalent : les sels solubles de U^{4+} ne sont pas commercialisés.

a) Nous avons préparé le sulfate $U(SO_4)_2$ en solution :

- soit par réduction d'une solution de sulfate d'uranyle par le zinc activé par le cadmium, en milieu sulfurique. Après séparation du zinc excédentaire, le mélange peut contenir des ions U^{3+} qui se réoxydent rapidement à l'air en U^{4+}. La solution contient en plus $ZnSO_4$ dissous.

- soit par réduction électrolytique d'une solution sulfurique de sulfate d'uranyle, avec cathode de mercure.

- soit par photoréduction d'une solution sulfurique de sulfate d'uranyle en présence d'oxyde d'éthyle [55]. Les deux derniers procédés permettent d'obtenir des solutions sulfuriques de sulfate d'uranium (IV) ou plutôt de complexe sulfatouranate (IV) [38], de concentration maximale 0,1 M.

b) Le complexe carbonatouranate (IV) ne semble pas stable en solution pure. La formule attribuée, $[U(CO_3)_5]^{6-}$ [47] ou $[U(OH)_2(CO_3)_4]^{6-}$ [83], est incertaine.
Sa préparation par dissolution ou fusion de UO_2 dans un mélange en proportion calculée de carbonate-bicarbonate, selon la réaction :

$$UO_2 + 4\ NaHCO_3 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons Na_6[U(CO_3)_5]$$

nous a fourni un rendement négligeable.

La réduction électrolytique de $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$, en présence de $NaHCO_3$ en excès, est partielle ; on obtient des mélanges de carbonatouranates (IV) et (VI) ; si l'on poursuit la réduction, le premier se décompose et des hydroxydes noirs de U^{4+} précipitent.

La réduction par le dithionite selon la réaction

$$Na_4[UO_2(CO_3)_3] + Na_2S_2O_4 + 2\ Na_2CO_3$$

$$= Na_6[U(CO_3)_5] + 2\ Na_2\ SO_3$$

s'effectue en agitant plusieurs semaines en récipient clos un mélange aqueux de $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ 0,25 M, Na_2CO_3 2,7 M et $Na_2S_2O_4$ 0,3 M ; la solution verte obtenue contient donc le carbonatouranate (IV) et un excès de réactifs [47].

3.2/ Les sels d'uranium hexavalent sont bien connus

a) Certains sont disponibles dans le commerce, notamment :

- le sulfate d'uranyle UO_2SO_4 pur R.P., soluble dans l'eau. Le pH de la solution 0,1 M est 3,0 ;

- le nitrate d'uranyle $UO_2(NO_3)_2$ pur R.P., soluble dans l'eau. Le pH de la solution 0,1 M est 1,5 ;

- l'acétate d'uranyle $UO_2(CH_3CO_2)_2$ pur R.P. ou Merck, soluble dans l'eau. Le pH de la solution 0,1 M est 4,0.

b) Les uranylcarbonates : deux principaux types de complexes ont été décrits [4,6].

Ils correspondent aux anions dicarbonatouranate (VI) $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ et tricarbonatouranate (VI) $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$; BACHELET (et coll.) les désigne uranyldicarbonate et uranyltricarbonate et nous conserverons ces appellations.

- Nous avons préparé l'uranyldicarbonate de sodium selon le procédé de BACHELET et coll. [6] en agitant les quantités stœchiométriques de UO_3 et de $NaHCO_3$ dans de l'eau sous courant de CO_2 ; la majeure partie de l'oxyde d'uranium se dissout. Après filtration, la solution évaporée à 40°C abandonne un produit jaune contenant, d'après nos dosages, 93 g de $Na_2[UO_2(CO_3)_2]$ pour 100 g.

- Les uranyltricarbonates de sodium et de potassium sont obtenus par la méthode de synthèse décrite par ces mêmes auteurs [4] : l'oxyde uranique et le bicarbonate alcalin en proportion de 1 mole pour 4, sont agités ensemble dans l'eau pendant un ou deux jours ; une filtration fournit une solution jaune d'or. Le composé sodique a été isolé par évaporation à 40°C sous pression réduite : c'est une poudre jaune contenant 96 g de $Na_4[UO_2(CO_3)_3(H_2O)]$ pour 100 g.

Nous avons conservé l'uranyltricarbonate de potassium, sous forme de solution aqueuse. L'analyse indique la formule $K_4[(UO_2)_{0,94}(CO_3)_3]$.

- L'uranyltricarbonate de lithium est obtenu différemment par agitation de quantités calculées de UO_3 et de Li_2CO_3 dans de l'eau traversée par un courant de CO_2 [6]. L'analyse de la solution indique la composition voisine de la stœchiométrie $Li_4[(UO_2)_{0,98}(CO_3)_3]$.

- Nous avons préparé également l'uranyltricarbonate de calcium selon le procédé de BACHELET et coll. [5] : par agitation d'un mélange de UO_3 et de $CaCO_3$ en quantités calculées

dans de l'eau traversée par un courant de CO_2. La dissolution n'est pas totale ; après filtration, la solution reste limpide à condition de maintenir la saturation en CO_2. L'analyse indique un rapport $\frac{U}{Ca} = 0,48$, alors qu'il vaut théoriquement 0,50. Le produit ainsi préparé est bien l'uranyltricarbonate $Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$ et non pas l'uranyldicarbonate $Ca[UO_2(CO_3)_2]$, pour lequel $\frac{U}{Ca} = 1$, contrairement aux travaux de CHAMBIONNAT [13].

- Nous avons enfin préparé l'uranyltricarbonate de magnésium déjà décrit par BACHELET et coll. [5], mais nous avons employé deux méthodes différentes de celles qu'ont indiquées ces auteurs.

= Nous préparons une solution de $Mg(HCO_3)_2$ par agitation de OMg dans une solution aqueuse saturée de CO_2, puis filtration. Après dosage de cette solution, nous ajoutons la quantité calculée de UO_3. La dissolution de cet oxyde est totale ; la solution jaune obtenue fournit par évaporation un produit cristallisé de couleur jaune-verdâtre. Son analyse correspond à la formule $Mg_2[UO_2(CO_3)_3]$, 8,5 H_2O.

= Nous agitons dans de l'eau traversée par un courant de CO_2, un mélange de UO_3 et OMg en proportion convenable correspondant au rapport $\frac{U}{Mg} = 0,5$. La dissolution totale est obtenue en un jour. Le produit est conservé en solution aqueuse. Son analyse indique un rapport $\frac{U}{Mg} = 0,492$.

c) Propriété des uranylcarbonates préparés :

- Constantes d'équilibre de formation

$$UO_2^{2+} + 2\ CO_3^{2-} = [UO_2(CO_3)_2]^{2-} \qquad K = 4.10^{14}$$

$$UO_2^{2+} + 3\ CO_3^{2-} = [UO_2(CO_3)_3]^{4-} \qquad K = 2.10^{18}$$

[47]

- pH des solutions aqueuses. Le tableau suivant indique le pH mesuré à 25°C des solutions 0,1 M des divers uranylcarbonates obtenus :

Uranylcarbonate	pH
$Li_4[UO_2(CO_3)_3]$	7,8
$Na_2[UO_2(CO_3)_2]$	6,0
$Na_4[UO_2(CO_3)_3]$	9,0
$K_4[UO_2(CO_3)_3]$	8,6
$Mg_2[UO_2(CO_3)_3]$	8,0
$Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$	7,5

- Stabilité : les complexes en solution aqueuse sont hydrolysables de façon variable [38, 52]. Les uranyltricarbonates de Li^+, Na^+, Mg^{2+} fournissent les solutions les plus stables. Avec les autres, la dilution de la solution-mère peut amener la précipitation d'uranates : nous empêchons celle-ci en saturant la solution avec CO_2. Cet excès de CO_2 en solution aqueuse ne nous gêne pas ; le rapport de l'uranium au métal qui l'accompagne reste fixe. L'acidification due à CO_2 influe peu sur le pH et la solution obtenue représente une forme soluble d'uranium en milieu neutre ou faiblement alcalin.

- Action des acides et des bases. Les uranylcarbonates sont décomposés par les acides comme de simples carbonates. Ils sont précipités sous forme d'uranates insolubles par les bases fortes.

Les carbonates alcalins n'ont aucune action sur les uranyltricarbonates ; mais ils transforment les uranyldicarbonates en uranyltricarbonates.

- Réductibilité. U^{6+} complexé en uranylcarbonate est moins réductible en U^{4+} que les sels ou hydroxydes d'uranyle [52].

IV - COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DE L'URANIUM

L'altération des granites par les eaux circulantes [15] conduit à la mise en solution de l'uranium par oxydation et hydrolyse des minéraux primaires : en effet, si U^{4+} est peu mobile, de même que Th^{4+} [17], parce que les sels de U^{4+} ne sont stables qu'en milieu très acide, U^{4+} s'oxyde spontanément à l'air en U^{6+}. Il est alors dissous par les acides contenus dans les eaux circulantes : acides nitrique et nitreux d'origine atmosphérique ou biochimique, acide sulfurique formé par oxydation des sulfures naturels ou par processus biochimique à partir du soufre organique, acides de l'humus (acides fulviques et humiques) et anhydride carbonique [69]. Ce dernier, dissous dans l'eau, est d'origine atmosphérique et surtout biochimique. Il provient du métabolisme des microorganismes et des végétaux supérieurs ou constitue un produit de décomposition de la matière organique. Il dissout U^{6+} en formant les complexes uranylcarbonates.

Il est donc permis de supposer que les eaux circulantes peuvent contenir du nitrate ou du sulfate d'uranyle à condition que le pH de ces eaux soit au moins inférieur à 4, et des uranylcarbonates lorsqu'elles ont des pH de 6 à 9. Ces solutions sont stables si le milieu extérieur ne leur impose pas de modification ; sinon, les changements peuvent être de deux ordres :

a) modification des conditions physiques : l'évaporation semble jouer un grand rôle. Un tel phénomène a été observé par CHERVET et COULOMB dans des galeries de mines [15], la concentration des solutions uranifères formant des efflorescences de sulfates d'uranyle (uranopilite et zippéite). Les dépôts croûteux d'uranylcarbonates solubles trouvés par AXELROD et coll. [3] sont dus au même phénomène ; ils contiennent la bayleyite $Mg_2[UO_2(CO_3)_3]$, 18 H_2O, l'andersonite $Na_2Ca[UO_2(CO_3)_3]$, 6 H_2O, et la swartzite $CaMg[UO_2(CO_3)_3]$, 12 H_2O.

b) modification des conditions chimiques : le pH peut varier, ainsi que l'équilibre redox, ou encore la solution uranifère rencontrer un agent précipitant.

Les solutions de sulfate et de nitrate d'uranyle précipitent si le pH devient supérieur à 4. Par contre, l'alcalinisation des solutions d'uranylcarbonates n'est jamais suffisante pour qu'apparaissent des uranates, d'autant plus que les solutions d'uranylcarbonates contiennent du CO_2 et des ions carboniques qui leur confèrent un notable pouvoir tampon.

Les ions PO_4^{3-} précipitent l'uranyle de ses solutions et forment de l'autunite $Ca[(UO_2)_2(PO_4)_2]$ [15].

La silice fixe également l'uranium en formant l'uranotile (ou uranophane) $Ca[UO_2OHSiO_3]$, 5 H_2O.

Les gels d'hydroxyde de fer et de silice adsorbent aussi les ions uranyle [84].

Enfin un milieu suffisamment réducteur, correspondant à une putréfaction des matières organiques, peut réduire l'uranyle en U^{4+} qui précipite alors sous forme d'hydroxyde. La déshydratation de celui-ci conduirait à des produits analogues aux pechblendes naturelles [15, 52].

Dans l'introduction, la classification sommaire que nous avons donnée indique, selon le point de vue classique, que les minéraux secondaires d'uranium sont issus des produits primaires. Le comportement géochimique du métal laisse supposer "la formation de gisements secondaires à partir de l'uranium du granite sans forcément passer par un gisement primaire filonien" [17].

Mais tout ceci concerne les gisements à uranium minéralisé. Or nous avons signalé l'action dissolvante supposée des acides organiques de l'humus lors de l'altération des roches-magasin à uranium.

Cette action est-elle vraiment possible ? Conduit-elle à une migration importante de l'uranium, puis à une localisation ultérieure à une concentration intéressante ?

Nous allons tenter de contribuer un peu à cette étude bien vaste. Nous espérons que son avancement permettra d'expliquer la genèse des gisements sédimentaires à uranium non minéralisé, pour lesquels on a reconnu partout la présence plus ou moins importante de matières organiques à côté de l'uranium [33].

Aussi devons-nous disposer d'un matériau organique pour conduire nos essais. Nous allons le décrire dans la partie consacrée aux acides humiques de notre préparation. Mais auparavant, nous croyons utile de préciser les techniques analytiques que nous avons utilisées dans les dosages des divers éléments étudiés. Leur répertoire pourra sembler aride, mais il permettra d'alléger le texte ultérieur, sans revenir continuellement sur les méthodes nécessaires aux dosages des produits préparés par nos soins.

DEUXIÈME PARTIE

MÉTHODES DE DOSAGES EMPLOYÉES AU COURS DE NOTRE TRAVAIL

Les méthodes analytiques que nous avons utilisées ont été choisies en fonction des problèmes particuliers que nous avions à résoudre : nous devions doser, dans chaque prise d'essai, un mélange d'ions uranyle et d'un ou plusieurs autres cations accompagnés de divers anions. Nous avons cherché à éviter le plus souvent possible les séparations de ces ions avant leur dosage. Nous indiquons ci-dessous, à propos de chaque méthode de dosage, si la présence d'ions UO_2^{2+} perturbe ces dosages, et, dans l'affirmative, le moyen employé pour masquer cet effet gênant. Quant à l'uranium, il a été dosé en présence de tous les cations répertoriés ci-dessous : les méthodes appliquées tiennent compte de leur présence.

A - ANALYSE MINERALE

I - DOSAGE DU LITHIUM : Li^+

Nous employons la spectrophotométrie de flamme [12], grâce au spectrophotomètre électronique Jobin-Yvon type Maroc II (1).

L'étalonnage de l'appareil est effectué à chaque dosage. A partir d'une solution étalon contenant 5.10^{-3} at.-g Li^+ par l, obtenue en dissolvant Li_2CO_3 pur Merck dans HCl 0,1 M, nous préparons les solutions correspondant au tableau suivant :

Numéro des solutions	1	2	3	4
	Prise d'essai de solution à doser	id	id	id
Volume de solution étalon ajouté, en cm^3	0	5	10	20
HCl 0,1 M	pour compléter à 100 cm^3			

La prise d'essai de solution contient de 10^{-5} à 10^{-4} at.-g Li^+ dans moins de 80 cm^3 de solution HCl 0,1 M. Elle est exempte de matières organiques et d'ions ammonium.

Les transmissions lumineuses mesurées à 6.710 Å doivent être telles que les différences des valeurs correspondant aux mélanges n° 2 et 1, et 3 et 2 soient égales à la moitié de la différence entre les mélanges n° 4 et 3. Cette dernière correspond à 10 cm^3 de solution étalon, soit 5.10^{-5} at.-gLi^+.

La prise d'essai de solution à doser contient alors :

$$5.10^{-5} \times \frac{(n° 1)}{(n° 4 - n° 3)} \text{ at.-g } Li^+.$$ L'uranium U^{6+} ne gêne pas le dosage.

---

(1) mis à notre disposition par Monsieur le Professeur Aubry que nous remercions ici de son obligeance.

II - SODIUM Na^+.

Nous le précipitons sous forme de sel de Streng [18].

Le précipité peut-être :

- pesé après dessiccation pendant 30 mn à 110°C.
1 g de sel de Streng sec contient 0,015 g de Na^+ ;

- calciné et transformé en pyro-uranate.
1 g de pyro-uranate contient 0,0247 g de Na^+ [21] ;
L'uranium U^{6+} ne gêne pas le dosage.
Les phosphates doivent être préalablement éliminés par l'acétate d'uranyle : UO_2HPO_4 précipite [18].

III - POTASSIUM K^+.

- Quantités supérieures à 10^{-4} at.-g K^+ dans la prise d'essai.
Dosage par le tétraphénylborate de sodium [25].

- Quantités inférieures à 10^{-4} at.-g K^+ dans la prise d'essai.
Elles sont dosées par spectrophotométrie de flamme selon le procédé indiqué pour Li^+ [12].
L'émission lumineuse est mesurée à 7.665 Å.
La solution étalon est préparée avec $KHCO_3$ pur RP dissous dans HCl 10^{-2} M. U^{6+} ne gêne pas.

IV - MAGNESIUM Mg^{2+}.

- Gravimétrie du pyrophosphate de magnésium $Mg_2P_2O_7$ [14].
U^{6+} gêne et doit être absent ou éliminé.

- Volumétrie avec le sel disodique de l'acide éthane diamine tétracétique ou E.D.T.A. en solution de titre compris entre 0,02 et 0,1 M [14,50].

En présence d'U^{6+}, on empêche la précipitation d'un uranate d'ammonium par addition, après neutralisation de la prise d'essai, de 5 cm³ de solution saturée de $(NH_4)_2CO_3$: le complexe formé est un uranylcarbonate soluble et il ne gêne plus, modifiant seulement quelque peu la teinte de virage de l'indicateur.

V - CALCIUM Ca^{2+} :

Méthode volumétrique grâce à la solution d'E.D.T.A. 0,1 M.

On opère par retour dans les conditions du dosage du magnésium : l'excès d'E.D.T.A. est dosé par une solution titrée de $MgCl_2$ ou $MgSO_4$. L'uranium ne gêne pas s'il est complexé par $(NH_4)_2CO_3$.

VI - BARYUM Ba^{2+}.

Cet ion a été dosé :

- par gravimétrie sous forme de $BaSO_4$ [14] ;

- par volumétrie par la solution d'E.D.T.A. 0,1 M, comme le calcium. Mais dans ce cas, l'uranium présent en grande quantité gêne, malgré l'addition de $(NH_4)_2CO_3$ employé pour le complexer, car les uranylcarbonates de baryum sont peu solubles.

VII - ALUMINIUM Al^{3+}.

- Dosages de quantités comprises entre 10^{-4} et 10^{-3} at.-g Al^{3+} dans moins de 50 cm³ de solution : ils s'effectuent par volumétrie grâce à la solution d'E.D.T.A. 0,1 M [50]. U^{6+} ne gêne pas dans ce cas.

- Dosages de quantités comprises entre 0,1 et 0,8 10^{-6} at.-g Al^{3+} : nous employons la spectrophotométrie du complexe formé avec l'aurinetricarboxylate d'ammonium (aluminon), grâce au spectrophotomètre Jobin-Yvon [71].

La méthode est perturbée par tous les ions qui modifient la force ionique du milieu et agissent sur le complexe [Al^{3+}-aluminon]. Pour tourner cette difficulté, les ions accompagnant Al^{3+} sont d'abord déterminés par les méthodes sélectives correspondantes. Puis on effectue la détermination de Al^{3+} avec l'aluminon, en faisant un essai à blanc avec une solution synthétique sans aluminium et contenant tous les autres ions aux mêmes concentrations que dans la solution à analyser.

VIII - CHROME Cr^{3+}.

a) En l'absence d'uranium, nous effectuons la spectrophotométrie du complexe [Cr^{3+} - E.D.T.A.] [91] (appareil Jobin-Yvon).

b) En présence d'uranium, le chrome est oxydé en bichromate par le persulfate d'ammonium en milieu sulfurique [14] ; puis le bichromate formé peut être dosé :

- par réduction en milieu sulfurique grâce à un excès de solution ferreuse 0,1 N et détermination de Fe^{2+} n'ayant pas réagi par la solution titrée de $KMnO_4$. U^{6+} ne gêne pas.

- par spectrophotométrie en milieu alcalin, à pH 9-10, donc sous forme de chromate. Le borate de sodium indiqué pour tamponner le milieu à ce pH [14] ne convient pas ici, car U^{6+} précipite. Nous utilisons alors le protocole suivant : la prise d'essai, de moins de 35 cm³, constituée par une partie aliquote du mélange oxydant initial, est additionnée de 1 cm³ de NH_4OH R.P., d = 0,925, et de 5 cm³ de la solution tampon suivante :

NH_4Cl R.P. ..... 60 g	Eau ..... 430 cm³
NH_4OH d = 0,925 ..... 570 cm³	H_2SO_4 qsp obtenir pH = 9

Si U^{6+} est présent, il est complexé par 1 cm³ de solution saturée de $(NH_4)_2CO_3$. Puis le mélange est complété à 50 cm³ avec de l'eau distillée.

La densité optique est mesurée à 3.700 Å, avec l'appareil Jobin-Yvon. Cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorption pour les chromates et à un minimum pour l'anion uranyl-carbonate. Nos essais ont en effet montré qu'à concentration égale en at.-g par l, U^{6+} absorbe 20 fois moins que Cr^{6+} à 3.700 Å.

IX - MANGANESE Mn^{2+}.

Cet ion est dosé par spectrophotométrie du permanganate obtenu par oxydation [72] (appareil Jobin-Yvon).

L'uranium ne gêne pas.

X - FER Fe^{3+}.

- En l'absence d'uranium, la spectrophotométrie du thiocyanate ferrique [72], avec le spectrophotomètre Coleman Junior 6A, tubes n° 6.308, nous donne de bons résultats. Cependant Cu^{2+} gêne le dosage.

- En présence d'uranium, c'est l'ortho-phénanthroline qui est employée comme réactif [14] ; Cu^{2+}, Cr^{3+} et PO_4^{3-} gênent le dosage, mais U^{6+} ne gêne pas même en quantité vingt fois plus grande (en at.-g) que Fe^{3+}.

XI - CUIVRE Cu^{2+}.

Nous effectuons la spectrophotométrie du complexe cupriammoniacal, grâce au photomètre Coleman Junior 6A.

Le mode opératoire consiste à ajouter à une prise d'essai cuivrique neutre contenant moins de 25.10^{-5} at.-g de Cu^{2+}, 6 cm³ de NH_4OH d = 0,925 et à compléter à 30 cm³ avec de l'eau distillée. L'absorption lumineuse est mesurée à 6.150 Å. Si l'ion U^{6+} est présent, 5 cm³ de NH_4OH seulement sont versés et 1 cm³ de solution saturée de $(NH_4)_2CO_3$ est ajouté pour éviter la précipitation de l'uranium.

12.1/ Dosages de l'uranium hexavalent sous forme du cation UO_2^{2+}.

a) Quantités voisines de 10^{-3} at.-g dans la prise d'essai. Elles sont dosées par gravimétrie sous forme de U_3O_8 [22].

Tous les cations et anions fixes gênent. La méthode est surtout intéressante pour doser un sel d'uranyle pur, avec grande précision.

b) Quantités comprises entre 0,5 et 5.10^{-4} at.-g : l'ion U^{6+} est réduit en U^{4+}, puis réoxydé par une solution titrée. La réduction est effectuée :

- par le zinc, selon le protocole suivant. La prise d'essai comprise entre 5 et 20 cm³, est additionnée de 5 cm³ de H_2SO_4 pur RP, d = 1,83, puis de quelques grammes de zinc en poudre grossière. Le zinc est préalablement lavé à l'eau distillée puis activé par traitement par une solution très diluée de $CdSO_4$.

Le mélange, maintenu à 60°C pendant 15 minutes, est ensuite filtré sur coton de verre. L'uranium pouvant être partiellement réduit en U^{3+}, une agitation à l'air pendant 2 à 3 minutes provoque la réoxydation spontanée en U^{4+}.

- par la poudre de plomb [80].

Le dosage de l'ion U^{4+} est effectué à l'aide de la solution de $KMnO_4$ ou de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N. Dans ce dernier cas, nous employons comme indicateur le diphénylamine sulfonate de baryum.

Les ions qui peuvent être réduits dans les mêmes conditions que l'uranyle gênent ; c'est le cas de Fe^{3+}. Les cations alcalins et alcalino-terreux ne gênent pas.

c) Quantités comprises entre 5 et 75.10^{-6} at.-g U : spectrophotométrie du peruranate en milieu carbonaté [65], mise en œuvre au photomètre Coleman, dans des tubes 6-304.

Afin de diminuer l'effet des bicarbonates formés par action des acides éventuellement présents dans la prise d'essai sur Na_2CO_3, la méthode est modifiée comme l'indique SCOTT [75].

La prise d'essai est préalablement neutralisée par NaOH et l'absorption lumineuse est mesurée à 4.450 Å et non plus à 4.360 Å comme dans le procédé de RASIN-STREDEN [65].

Les cations Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} gênent [65]. Les cations divalents susceptibles de précipiter sous l'influence de Na_2CO_3 (alcalino-terreux, Mn^{2+}, Cu^{2+}) sont au préalable complexés par addition de 1 cm³ de solution d'E.D.T.A. 0,1 M.

Ils ne gênent plus alors. Les cations alcalins sont sans effet.

d) Quantités comprises entre 0,25 et $2,5.10^{-6}$ at.-g : spectrophotométrie du complexe avec le dibenzoylméthane (appareil Jobin-Yvon) soit en milieu hydroalcoolique [72], soit en milieu hydropyridinique [10].

Aucun des cations cités jusqu'à présent ne gêne dans cette méthode, à condition que leur teneur (en at.-g) soit au plus égale à celle de l'uranium que l'on dose.

e) Quantités comprises entre 5.10^{-8} et 10^{-6} at.-g : spectrophotométrie du complexe avec l'arsénazo [27] (sel trisodique de l'acide 3-(2-arsono phénylazo) -4.5 dihydroxy 2.7 naphtalènedisulfonique, par exemple produit Eastman Kodak n° 7.302).

12.2/ Dosages de l'uranium sous sa forme tétravalente U^{4+}.

a) Quantités comprises entre 0,5 et 5.10^{-4} at.-g. Il est oxydé en U^{6+} par des solutions titrées oxydantes ($KMnO_4$ ou $K_2Cr_2O_7$).

b) Quantités inférieures à 10^{-5} at.-g. Après oxydation (par HNO_3 ou $KMnO_4$ par exemple), les méthodes spectrophotométriques précédentes s'appliquent.

XIII - CARBONATE CO_3^{2-}.

- Dosage pondéral avec l'appareil de MOHR [18].

La prise d'essai doit contenir entre 5 et 25.10^{-3} ion-g CO^{2-}.

- Dosage gazométrique avec l'appareil de VAN SLYKE [26].

La prise d'essai doit contenir entre 5.10^{-7} et 5.10^{-6} ion-g CO_3^{2-}. Les gaz dégagés dans le vide, sous l'action de H_2SO_4, sont mesurés manométriquement sous volume constant à température définie. Puis CO_2 est absorbé par NaOH et la quantité de CO_2 est indiquée ici par une différence de pression. On étalonne l'appareil avec une solution de $KHCO_3$ R.P. de concentration voisine de celle à mesurer, soit environ 2.10^{-3} ion-g CO_3^{2-} par litre.

L'uranium ne gêne pas.

XIV - PHOSPHATE PO_4^{3-}.

- Quantités comprises entre 4.10^{-4} et 2.10^{-3} at.-g P :

L'ion PO_4^{3-} est précipité sous forme de NH_4MgPO_4, calciné et pesé sous forme de $Mg_2P_2O_7$ [14]. La plupart des ions (dont U^{6-}) gênent, car ils précipitent avec PO_4^{3-}.

- Quantités comprises entre 2 et 40.10^{-6} at.-g P.

Leurs dosages s'effectuent par la spectrophotométrie du complexe phosphovanadomolybdique (appareil Jobin-Yvon) [14].

De grandes quantités d'ions Fe^{3+} et l'ion U^{6+} gênent.

- Quantités voisines de 5.10^{-7} at.-g P ; nous les dosons par spectrophotométrie du complexe céruléomolybdique de G. DENIGES [16] avec l'appareil Jobin-Yvon.

L'uranium gêne et doit être absent pour appliquer cette méthode.

XV - SULFATE SO_4^{2-}.

Nos prises d'essai contiennent entre 25 et 250.10^{-6} ion-g.

- Gravimétrie, par pesée de $BaSO_4$ [14].

L'uranium ne gêne pas.

- Précipitation de $BaSO_4$ par addition d'un excès de solution de $BaCl_2$ 0,1 M, puis détermination du baryum restant par la solution de E.D.T.A. [91].

L'uranium gêne s'il est présent en grande quantité, comme il est dit pour le dosage de Ba^{2+}.

B - ELIMINATION DE LA MATIERE ORGANIQUE
en vue de l'analyse quantitative minérale.

Nous avons souvent à doser des éléments minéraux dans des solutions contenant des matières organiques provenant des acides humiques. Il nous faut alors éliminer ces matières organiques.

Deux méthodes sont utilisées :

- Désorption du matériau organique par un réactif convenable : il s'agit là du déplacement d'un ion par un autre employé en gros excès. La méthode est décrite ci-dessous, partie IV, chap. 1, § 7.2., p. 73.

- Destruction de la matière organique : nous utilisons des mélanges sulfonitriques ou plus couramment sulfonitroperchloriques.

La prise d'essai à minéraliser, placée dans un matras de Kjeldahl de 300 cm³ ou simplement dans un bécher si elle n'est pas trop volumineuse, est additionnée de

5 cm³ de HNO_3, d = 1,38

2 cm³ de H_2SO_4, d = 1,83

quelques gouttes de $HClO_4$, d = 1,615.

Le mélange est chauffé au bain de sable à environ 250°C. Il est repris par un peu de HNO_3 pur si la destruction s'avère difficile. Lorsque celle-ci est complète, les acides en excès sont évaporés jusqu'à cessation de fumées blanches (dues à SO_3 qui se volatilise le dernier). Selon le contenu minéral, le résidu est constitué par des sulfates ou des oxydes. Il est redissous dans un réactif convenable (pour les prises d'essais uranifères, on utilise HNO_3 dilué $\frac{1}{100}$ par exemple).

C - METHODES D'ANALYSES ORGANIQUE, appliquées à nos acides humiques.

I - COMPOSITION CENTESIMALE.

- Les dosages de C, H, N et S ont été effectués par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. et par le Service de Minéralogie du C.E.A. que nous remercions vivement.

- Détermination de l'azote total : nous appliquons la méthode de PARNAS-WAGNER : destruction de la matière organique par H_2SO_4 en présence de $KHSO_4$, puis dosage de l'ammonium par entraînement à la vapeur d'eau en milieu alcalin et emploi d'une solution de H_2SO_4 0,02 N.

- Dosage du soufre. Cet élément est transformé en SO_3 par combustion de la matière organique dans l'oxygène gazeux en présence de platine. SO_3 dissous dans l'eau en H_2SO_4 est dosé pondéralement [46].

II - GROUPES FONCTIONNELS METHOXY : $-OCH_3$.

C'est la méthode décrite dans la Pharmacopée Française qui a été employée [57].

Les analyses ont été effectuées par le Laboratoire de Chimie Organique Industrielle de Monsieur le Professeur Wahl, Directeur de l'E.N.S.I.C. de Nancy, que nous remercions bien vivement.

III - ACETATE $CH_3CO_2^-$.

L'acide acétique est entraîné par la vapeur d'eau en milieu acide fort et fixe, tel que H_3PO_4. Le distillat est recueilli dans une quantité connue de NaOH titrée ; on dose l'excès de base par un acide titré.

TROISIÈME PARTIE

LES "ACIDES HUMIQUES"

I - DEFINITION

Les produits qui constituent les sols peuvent être classés en quatre grands groupes : matière minérale, matière organique, gaz et eau [58].

La matière organique, l'"humus", comprend une fraction grossière formée de résidus des êtres vivants et une fine fraction colloïdale réunissant les composés humiques [19, 19 bis].

Ces colloïdes organiques sans structure nette sont fabriqués par les microorganismes du sol aux dépens des déchets, des produits de métabolisme et des cadavres des êtres vivants. Ce sont des mélanges en proportion variable de composés plus ou moins polymérisés [41].

II - CLASSIFICATION DES COLLOIDES ORGANIQUES DU SOL

Ils sont en général classés de la façon suivante [19, 73] :

A - Fraction soluble dans les solutions alcalines :

a) non précipitable par les acides minéraux : "acides fulviques" ;

b) précipitable par les acides minéraux : "acides humiques".

B - Fraction insoluble dans les solutions alcalines, appelée "humine" [58, 73] ou "ulmine" [90], comprenant des polyuronides et la lignine.

Chacune de ces fractions est elle-même constituée par un mélange, qui peut être scindé en de nombreux composés [1, 24, 35, 53, 58, 62, 75]. C'est ainsi que les "acides humiques" (fraction b- ci-dessus) comprennent d'après DUCHAUFOUR [19] :

- des précurseurs des acides humiques, qui sont des complexes "humolignine" ou acides ligniques ;

- les acides humiques proprement dits groupés en deux types selon leur origine :

= acides humiques bruns formés dans les sols faiblement acides ;

= acides humiques gris des sols calciques.

Les substances humiques représenteraient un chaînon dans le processus de transformation des matières végétales naturelles en charbons. Les matériaux organiques d'origine végétale fournissent par réduction progressive et polymérisation, les anthracites et le graphite [31, 36, 90]. Cette filiation comprend donc des termes de moins en moins riches en oxygène.

Ceci est prouvé par certains travaux [34, 44, 90] : la réoxydation des substances humiques non solubles dans les solutions alcalines (humine ou ulmine), contenues dans les charbons et lignites, fournit des composés qu'on identifie aux acides humiques.

Il faut signaler enfin qu'un "acide humique" a été décelé dans les feuilles de végétaux vivants [66].

III - SOURCES D'ACIDES HUMIQUES

Si l'on excepte les couches stériles composées de débris grossiers arrachés par l'érosion aux roches sous-jacentes, la plupart des sols superficiels contiennent des matériaux organiques. Le rapport de la masse de ceux-ci à la masse totale du sol varie dans de larges limites.

Des teneurs de 1 à 20 % sont les plus fréquentes dans les sols recouverts de végétation [20].

Les colloïdes humiques forment avec les minéraux argileux un complexe argilo-humique plus stable que ses constituants isolés [19].

Des teneurs élevées en matière organique se rencontrent dans les couches de débris végétaux accumulés à la surface des terrains pourvus de végétation (horizon A_o des pédologues). Mais les épaisseurs de ces couches à forte teneur en humus sont minimes (en général, quelques centimètres).

Les tourbières forment des cas particuliers très intéressants où la fraction minérale devient négligeable devant la partie organique. L'humification, croissante en profondeur, est cependant toujours moins complète que dans les autres sols par suite des conditions d'anaérobiose où elle s'effectue.

Deux sortes de tourbes sont à distinguer [58] :

- tourbes calciques (ou tourbes basses) formées sur substrat calcique. Les substances humiques y sont liées à de fortes quantités de calcium ;

- tourbes acides (ou tourbes hautes) formées dans les cuvettes, sur substrat imperméable. La matière organique représente alors 96 à 99 % de la masse totale et la partie minérale a presqu'entièrement disparu.

IV - EXTRACTION DES ACIDES HUMIQUES

Les acides humiques ont été préparés par de nombreux auteurs à partir des sols naturels, des tourbes, des charbons, des lignites et des houilles.

Une élimination initiale des bitumes et des cires est parfois nécessaire ; elle s'effectue grâce à l'action du benzène ou de mélanges benzène-méthanol ou benzène-éthanol [47, 73, 87].

Puis vient l'extraction proprement dite des matières humiques. Elle peut se décomposer en deux parties : élimination des ions minéraux présents dans le sol, puis solubilisation des acides humiques. Il est possible d'opérer de quatre manières :

a) Le sol est traité par HCl dilué [7, 30, 41, 42, 61, 67, 81, 93, 94], qui dissout les cations minéraux. Le résidu est ensuite additionné d'un excès de NaOH [7, 28, 41, 43, 49, 53, 61, 62, 73, 81, 94] ou de NH_4OH [29, 30, 48] ; les humates alcalins obtenus se dissolvent rapidement.

b) On peut employer des réactifs qui dissolvent, complexent ou précipitent les ions minéraux présents dans le sol : NaCl [1, 51], Na_2CO_3 [78], NaF [19, 58, 73], Na_2SO_4 [20], $(NH_4)_2(COO\text{-}COO)$ [58], Na_2HPO_4 [67]... Au cours de la réaction, les acides humiques sont transformés en sels de sodium ou d'ammonium solubles.

c) L'action de ces réactifs salins peut être renforcée par addition de NaOH [1, 20, 51].

d) Le bromure d'acétyle élimine toute la matière organique des sols sauf les acides humiques insolubles dans ce réactif [68]. Ces derniers sont ensuite dissous dans NaOH.

Enfin, signalons que l'extraction des acides humiques peut être faite par simple lessivage à l'eau distillée [1, 93].

Les solutions humiques obtenues sont soit utilisées en nature [48, 49, 93], soit évaporées jusqu'à siccité, soit acidifiées. Dans ce dernier cas, les "acides fulviques" restent en solution acide, alors que les "acides humiques" précipitent [1, 7, 19, 20, 28, 29, 30, 41, 42, 48, 58, 61, 73, 78, 81, 94]. Le précipité est purifié par lavage à l'eau [28, 29, 48, 73, 81, 94], par dialyse [30, 41, 42, 61] ou électrodialyse [30, 54, 78, 94].

Le précipité est ensuite redispersé dans l'eau [54, 94] ou séché à l'air à température variant de 20 à 105°C [28, 29, 30, 42, 48, 73, 81, 94]. Après séchage, une ultime extraction par l'éthanol à 95° est effectuée par certains auteurs [28, 30].

V - PROPRIETES DES ACIDES HUMIQUES

a) Etat colloïdal

Ce sont des colloïdes électronégatifs, hydrophiles [19], qui gonflent en s'hydratant et augmentent de volume.

Par dessiccation à l'air à température ambiante, ils conservent une quantité importante d'eau fortement liée.

A l'état sec, ils ne sont pas réhydratables [30, 90].

b) Aspect extérieur

Les suspensions d'acides humiques sont noir-brunâtre, comme les produits séchés. En masse, ceux-ci se présentent sous forme de solides noirs fragiles, avec un éclat vitreux et une cassure conchoïdale [90].

La densité est de 1,26 [77].

c) Comportement thermique

L'effet de la chaleur est rarement pris en considération. Cependant GANZ [29] indique une température limite de stabilité de 80°C. A partir de 100°C, il y aurait décomposition avec perte de CO_2. BATURO et RAKOVSKY [7] montrent d'autre part que, lors du traitement de tourbes par HCl à 100°C pendant cinq heures, la quantité d'acides humiques extraits dans la suite de la préparation croît avec le titre de HCl aux dépens des quantités d'acides fulviques. Les acides humiques sont donc stables dans ces conditions d'hydrolyse chlorhydrique à chaud.

L'action de températures élevées [88] produit, après l'élimination complète de l'eau d'hydratation et de l'eau liée, une décomposition avec combustion.

d) Fractionnement des acides humiques

A côté des méthodes de séparation par solubilité, prolongeant les techniques de préparation [1, 58, 73], ont été essayées :

- la chromatographie [35] ;
- l'électrophorèse [39, 75, 85] ;
- la supercentrifugation [75, 85, 92].

Les fractions obtenues par ces méthodes sont malheureusement encore très complexes et ne sont pas formées de produits définis.

e) Analyse spectrophotométrique

- Les spectres d'absorption lumineuse étudiés dans les domaines de la lumière ultraviolette [66, 96] ou infrarouge [24, 28, 37, 42, 44, 54, 61, 66, 96] permettent de caractériser dans la structure des acides humiques les liaisons et radicaux suivants :

-OH alcoolique et phénolique absorbant la lumière à 3.330 cm^{-1}.

$\bar{-}CH$ aromatique absorbant à 2.950 - 3.030 cm^{-1}.

$= CH_2$ aliphatique absorbant à 2.980 et 2.760 cm^{-1}.

= C=O à 1.700 cm^{-1}.

-C=C- aromatique à 1.600 cm^{-1}.

$\bar{-}C$ -OH ou $\bar{-}C$-O-CH_3 absorbant à 1.220-1.280 cm^{-1}.

L'analyse spectrale infrarouge d'humates variés, c'est à dire de combinaisons d'acides humiques avec divers cations comme Na^+ [44], K^+ [28, 61], Ca^{2+} et Ba^{2+} [44], Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} et Zn^{2+} [54], fournit des bandes d'absorption identiques sauf dans la région 1.175-1.820 cm^{-1}, où les modifications suivantes sont notées :

- disparition de la bande à 1.700 cm^{-1}, attribuée au groupe =C=O ;
- diminution de la bande à 1.220-1.250 cm^{-1} des groupes $\bar{-}C$-OH et $\bar{-}C$-O-CH_3 ;

- apparition des bandes situées à 1.385, 1.400, 1.410 et 1.540 à 1.610 cm^{-1}, attribuées au groupe carboxyle ionisé (COO^-).

Ceci permet aux investigateurs d'affirmer que les acides humiques possèdent une structure aromatique avec chaînes aliphatiques, portant des groupes méthoxylés, des groupes carboxyliques (absorption à 1.700 cm^{-1}) et des groupes hydroxylés (phénoliques, alcooliques et combinés dans les -(COOH)). Ces groupes carboxyliques sont acides et permettent, par échange de H^+ avec divers cations, d'obtenir des sels : les "humates".

- L'absorption lumineuse des acides humiques en solution alcaline dans le domaine visible permet le dosage de ces composés, par comparaison avec un étalon humique [9, 42, 43, 74].

La précision cependant est faible, vu les variations naturelles de couleur des substances humiques et la forte absorption lumineuse présentée par les suspensions aqueuses de ces produits.

f) Analyse élémentaire

Les résultats relevés dans la littérature sont groupés dans le tableau n° III 1.

Ces différents résultats montrent que la teneur en carbone est comprise pour les acides humiques naturels entre 56 et 60 %, le taux d'oxygène est de 30 %. Les autres constituants sont en proportion faible, la teneur en cendres varie beaucoup suivant l'origine du produit.

Tableau III 1 :

Composition des acides humiques

Extraits à partir de	C	H	O	S	N	Cendres	Réf.
	valeurs en g pour 100 g						
Sol	53	4,5	39		2,94		24
Tourbe	53,71	4,16	-		-	6,06	61
?	55 à 56	-	-	-	3 à 6	-	64
Sol	55,58	5,17	33,2	-	6,03	3,06	30
?	56 à 59	5	30	-	3 à 6	-	58
Podzol	56,5	3,8	33,8	-	5,9	3 à 6	42
Merck(1)	56,66	4,69	-	-	3,39	0,59	73
Lignite	57 à 67	2,4 à 5,1	27 à 37	-	-	-	29
Charbon brun	57,77	3,45	-	-	1,49	0,17	73
Charbon brun	58,18	3,49	-	-	1,41	6,67	73
Sol Prairie	58,35	4,54	31,2	-	5,88	6,86	30
Tourbe	58,49	5,40	-	0,27	2,94	0,44	94
Tourbe	58,69	4,86	36,45	-	-	2,80	28
Sol cultivé	58,81	5,54	30,2	-	5,49	7,77	30
Terre rouge	59,7	4,4	31,5	-	4,4	3 à 6	42
Sol gris-sbr.	61,2	3,6	31,3	-	3,9	3 à 6	42
Sol châtain	61,7	3,7	30,7	-	3,9	3 à 6	42
Sol gris-clr	61,9	3,9	29,5	-	4,7	3 à 6	42
Chernozem	62,1	2,9	31,4	-	3,6	3 à 6	42
Dopplérite	62,2	3,6	29,3	2,7	2,2	0	90
Houilles	64,0	3,34	-	-	-	0,35	44

(1) Les Etablissements E.MERCK de Darmstadt n'assurent plus la vente du produit, dénommé "acidum huminicum", depuis bien des années.

g) Analyse fonctionnelle

Les groupements fonctionnels suivants ont été déterminés et évalués en milliéquivalents - gramme pour 100 g d'acides humiques (ce mode d'expression sera conservé par la suite ; lorsque les travaux indiquent les résultats sous d'autres formes, nous les avons recalculés dans ce sens).

Tableau III 2

Groupements fonctionnels déterminés par divers auteurs, dans les acides humiques.

Gr. fonctionnels	Méthode de détermination	Meq.-g/100g	Réf.
$-O-CH_3$	non indiquée	63	28
	PHILIPS (déplacement, HI)	33 à 56	30
CH_3COO-	PERKINS (déplacement par H_2SO_4)	16 à 25	30
-COOH	non indiquée	360	94
-COOH et -OH à caractère acide	DRAGUNOV	640	94
-COOH	Saturation par KOH-alcool détermine -COOH et -OH ; déplacement par CO_2 donne -OH ; par différence, -COOH	105	28
-OH		185	
=C=O	STRACHE	166	28

Ce sont des groupes phénoliques, libres ou méthoxylés, ainsi que des groupes carboxyliques. Leur teneur varie beaucoup suivant les auteurs.

D'autre part, un certain pouvoir réducteur caractérise les acides humiques. Ils seraient capables de capter l'oxygène atmosphérique [87], de réduire V^{5+} [59] et U^{6+} [79]. Les groupements fonctionnels réducteurs ne sont pas précisés ; POMMER [59] montre que les capacités de réduction à l'autoclave à 150°C représentent 60 % de la valeur calculée en identifiant acides humiques et lignine et en supposant l'oxydation complète.

Ce pouvoir réducteur est utilisé dans le dosage volumétrique des acides humiques à l'aide de solution oxydante chromique [43] ou permanganique [19, 40, 74].

h) Spectres de diffraction aux rayons X

Des auteurs soviétiques [37, 42, 44, 48] ont obtenu des diagrammes de rayons X.

Le diagramme de DEBYE montre [48] un "fond large et uniforme caractéristique d'un composé amorphe hautement polymérisé". Il n'y a aucune différence entre les acides humiques et les humates d'uranyle. Au contraire, d'autres travaux indiquent une structure cristalline intermédiaire entre celle de la lignine et du graphite ; les dimensions d'une maille contenant trois molécules sont calculées [77]. Et d'autres recherches [42, 44] distinguent des raies d'interférence (002) correspondant à des distances d = 3,4 à 3,8 Å séparant des plans réticulaires formés de cycles carbonés polymérisés. (Rayonnement Kα du cuivre).

LARINA et KASATOCHKIN [44] précisent de plus :

- que ces plans réticulaires doivent être de faibles dimensions (raie (100) diffuse) ;

- qu'ils s'écartent jusqu'à une distance d(002) = 6 Å lors d'addition de Na^+ pour former un humate de sodium ;

- que la raie (002) disparaît dans les humates de baryum. Ces auteurs concluent à une désorganisation dans la disposition des plans réticulaires carbonés par l'action de fortes liaisons dues à Ba^{2+}. Ils ajoutent que l'écartement par Na^+ montre qu'en solution alcaline, les plans réticulaires d'acides humiques ne sont plus liés et que ces solutions sont des solutions vraies et non pas colloïdales.

i) Capacité d'échange des bases - Etude des humates métalliques.

Les suspensions aqueuses d'acides humiques ont une acidité de pH = 2 [58]. Ces colloïdes électronégatifs peuvent, grâce à leurs groupements fonctionnels acides, fixer des ions électropositifs par réaction d'échange.

DUCHAUFOUR [19] indique la réaction :

$$\text{Humus } 2\,H^+ + 2\,CaCO_3 \longrightarrow \text{Humus } Ca^{2+} + Ca(HCO_3)_2.$$

LARINA et KASATOCHKIN [44] proposent les schémas successifs :

$$R(COO^-) + Ca^{2+} \longrightarrow R(COO^-)_{n-1}\text{-}COOCa^+$$

$$R(COO^-)_{n-1}\text{-}COOCa^+ + R(COO^-)_n \longrightarrow R(COO^-)_{n-1}\text{-}COO\text{-}Ca\text{-}COO\text{-}(COO^-)_{n-1}R$$

Les combinaisons des acides humiques avec les cations s'appellent humates. Les cations fixés peuvent être ensuite déplacés par d'autres, suivant un ordre de préférence ainsi établi :

$$Na^+ < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+} < H^+ \text{ [8, 19] et aussi :}$$

$$Ag^+ < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Ba^{2+} < Pb^{2+} < UO_2^{2+} < Fe^{3+} < Th^{4+} \text{ [86].}$$

Des humates ont été également préparés avec Co^{2+}, Zn^{2+} [54] La^{3+} [86].

Les humates de métaux alcalins sont solubles. Ceux des métaux plurivalents sont insolubles et d'autant mieux floculés que la valence est plus grande. On peut ainsi apprécier le pouvoir floculant de la façon suivante [94] :

1	1	46	500
avec	Na^+	Ca^{2+}	Ce^{3+}

La capacité d'échange des bases ou plus précisément capacité de fixation des cations (capacité totale d'échange T de DUCHAUFOUR [19]) est la quantité maximale de métal Me^{n+} fixé sur l'acide hymique, exprimée en mille équivalents-gramme pour 100 g d'acide humique sec ; l'équivalent-gramme de métal absorbé est le poids de métal correspondant à une valence-gramme).

De cette forme découle la notion de "poids équivalent d'acides humiques", c'est à dire le poids d'acides humiques ayant une capacité d'échange de 1 équivalent-gramme.

SCHEELE et coll. [73] publient une revue des travaux de 1913 à 1933 relatifs à ce sujet : la capacité d'échange ionique varie de 250 à 680 meq.-g pour 100 g d'acides humiques, et le poids équivalent de 400 à 147 g selon les origines des matériaux et les modes de détermination de l'échange.

Des résultats récents sont groupés dans le tableau n° III 3, page , où sont indiqués l'origine des acides humiques, le cation servant à déterminer la capacité d'échange, la méthode employée (titration directe, ou par retour après saturation par excès de cation, etc.) la capacité en meq.-g pour 100 g, le poids équivalent en g, compte tenu de la température de dessiccation des acides humiques s'il y a lieu, et la référence bibliographique.

On peut voir dans ce tableau que les auteurs emploient volontiers des cations plurivalents (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{3+}, Ce^{3+}, etc.) pour déterminer la capacité d'échange ionique des acides humiques. Les essais effectués avec des cations monovalents semblent beaucoup plus longs, car les humates correspondants sont solubles. La valeur de cette capacité se situe autour de 400 meq.-g pour 100 g de produit sec à l'air, autour de 600 pour 100 g de produit desséché sous vide à 80°C.

Ces résultats nous semblent assez significatifs, si l'on se reporte à l'extrême diversité des produits humiques de départ, et des méthodes analytiques utilisées.

j) Poids moléculaire des acides humiques.

Les poids moléculaires suivants ont été proposés par les auteurs, d'après les déterminations indiquées dans le même tableau.

k) Structures des acides humiques

La structure des acides humiques semble comporter, comme nous l'avons déjà rapporté, des réseaux plans aromatiques de dimensions finies portant des groupements fonctionnels parmi lesquels sont reconnus des carboxyles, des hydroxyles (phénoliques ou alcooliques), des méthoxyles et des

Tableau III 3

Capacité d'échange cationique.

Origine des acides humiq.	Cation	Méthode de détermination	Capacité en meq.-g/100g	Poids équiv.	Référence
Détermination moyenne	non indiqué	non indiquée	150 à 300	670 à 330	58
id	id	id	370	270	19
Tourbe	id	Dragunov	640/105°C	156	94
Charbon brun	Na^+	Titration directe par NaOH en présence de $BaCl_2$	524/80°C(*)	191	74
id			655/80°C(*)	153	73
Merck		mesure par conductibilité	660/80°C(*)	152	73
id	Na^+	Titrat. discontinue, NaOH	667	150	60
Tourbe basse	Na^+	Titration directe, NaOH	486/105°C	206	93
Tourbe (USA)	K^+	Excès KOH; titrat. retour	545/100°C	183	61
Sol "Padegaon B"	Ba^{2+}	Titration directe avec $Ba(OH)_2$	486	206	78
Sol "Siliguri"	Ba^{2+}		450	222	
Tourbe haute	Ba^{2+}	Saturation par $BaCl_2$	485/20°C	206	8
Tourbe basse			225/20°C	445	
Sol cultivé	Ca^{2+} et Ba^{2+}	Saturation par acétate de Ca^{2+} et Ba^{2+}, puis désorption par HCl	394/70°C	256	30
id			274/70°C	365	
Sol de Prairie			253/70°C	395	
Synthétique	Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Ag^+		805	124	92
Tourbe	Sr^{2+}	Saturation par excès de nitrate de Sr^{2+} ou Ce^{3+}	100	1000	94
id	Ce^{3+}		250	400	
id	UO_2^{2+}	Saturation par excès de nitrate, à pH = 4-6	72	1390	87
id		4-5	213	470	70

(*) Dessiccation à 80°C, avec P_2O_5 sous vide

groupements azotés (l'azote pourrait appartenir à des amines ou à des hétérocycles [19]). Certains auteurs avancent des formules susceptibles de rendre compte des propriétés principales des acides humiques [23, 28, 77, 87]. D'autres essayent d'élucider la forme de la molécule : sphérique pour certains [19, 23, 92], fusiforme pour d'autres [82, 85], elle pourrait etre aussi linéaire et flexible [63].

PM	Détermination	Réf.
600-720	Viscosité	92
600-750	Osmose, Diffusion	92
825	Calcul(*)	8
880	Formule	87
1.000	Non indiquée	86
800-1.000	Cryoscopie	92
856-1.080	Formules	31
1.060-1.650	Diffusion	95
1.449	Formule	77
5.000-10.000	Non indiquée	82
53.000	Ultracentrifugeur	85

(*) Calculé avec un poids équivalent de 206 g (page) et l'hypothèse que la molécule d'acide humique contient quatre -COOH actifs dans l'échange.

I - CONCLUSION DE CETTE ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Après avoir énuméré cet ensemble de caractères et de propriétés, il nous paraît sage de conclure avec POCHON [58] qu'"il n'y a pas "un" humus mais "des" humus, conséquence naturelle de son origine, présidée par des conditions fort diverses, et de son état, qui n'est à peu près jamais statique mais dynamique"... "L'humus" apparaît "comme une entité composite à laquelle aucune formule chimique définie ne saurait être assignée". La description des acides humiques est donc marquée par une grave lacune dès l'abord. Il ne leur en reste pas moins un ensemble de propriétés tout à fait caractéristiques que nous allons mettre à profit avec les acides humiques que nous avons préparés.

QUATRIÈME PARTIE

CHAPITRE I

PRÉPARATION DE NOS ACIDES HUMIQUES ET DES HUMATES MÉTALLIQUES QUI EN DÉRIVENT LEURS PROPRIÉTÉS

A - MATIERE PREMIERE DE DEPART

Nous utilisons la tourbe acide de la tourbière du Beillard (Vosges, près de la route de Gérardmer au Tholy). La description pédologique de ce site est donnée par DUCHAUFOUR [20] qui indique aussi les résultats d'analyse suivants :

Profondeur des couches			0,0-0,15 m	1,0 m
pH			3,6	3,8
Capacité d'échange totale		en meq.-g	148	101
Cations fixés	Ca^{2+}	pour	10,8	1,42
	K^{+}	100 g	0,45	0,15
	Mg^{2+}	séchés	7,22	1,55
Somme des cations fixés		à 105° C	18,47	3,12
Matière organique		en g	97,3	99,1
C		pour 100 g	52,4	55,9
N		séchés	1,17	1,47
Acides humiques		à 105° C	0,40	0,16

Nos prélèvements sont effectués à une profondeur de 1,50 à 2 m, sur l'ancien front d'exploitation de la tourbière, dans les zones non fibreuses de la masse.

La tranche fraîche de la tourbe présente une coloration rouge qui vire bientôt, au contact de l'air, au brun-noir. L'eau d'imbibition de la tourbe est limpide, jaune paille ; selon la saison, son pH varie de 3,2 à 4,2.

L'extrait sec effectué à 110°C sur cette tourbe est de 10 à 13 g % suivant les prélèvements.

B - EXTRACTION ET PURIFICATION DES ACIDES HUMIQUES

La tourbe, conservée humide en sacs étanches, est déchiquetée par un broyeur à vis puis mélangée et agitée pendant trois heures avec HCl dilué au 1/10, pour éliminer les cations. Elle est essorée et traitée deux nouvelles fois par HCl au 1/10, puis une fois à l'eau.

La tourbe ainsi lavée est traitée par un excès NH_4OH diluée au 1/5, en agitant le mélange trois heures. Par essorage, les liquides brun-noir contenant les humates d'ammonium sont séparés. Le résidu est repris deux nouvelles fois par NH_4OH et traité de même.

Les solutions ammoniacales d'humates d'ammonium réunies sont acidifiées jusqu'à pH voisin de O par HCl ; les acides humiques précipitent, les acides fulviques et NH_4Cl formé restent en solution. Après quelques jours de décantation, les liquides surnageants, jaunes limpides, sont éliminés par siphonnage puis centrifugation.

Les acides humiques sont alors électrodialysés entre parois de parchemin (champ électrique 10 V/cm), jusqu'à élimination complète d'ions minéraux. Ils sont finalement séchés à l'air à 55°C, puis pulvérisés pour passer au tamis 200.

Le rendement moyen est de 2 g d'acides humiques séchés à 55°C pour 100 g de tourbe fraîche, soit 16 % g de tourbe séchée à 110°C.

La teneur en "acides humiques", au sens de DUCHAUFOUR, est environ 100 fois plus faible (page) ; il faut donc penser que notre extraction fournit des produits présentant les mêmes caractères de solubilité que les "acides humiques vrais". Ces produits peuvent être les précurseurs de ceux-ci (complexe humolignine (page). Nous leur garderons néanmoins l'appellation d'acides humiques. Leurs propriétés sont qualitativement analogues à celles que nous avons décrites dans la troisième partie, mais peuvent s'écarter quantitativement des résultats moyens précédemment rapportés.

Nous désignerons dorénavant les acides humiques par le symbole H(Hm).

C - PROPRIETES DU PRODUIT OBTENU

I - Les acides humiques se présentent sous forme d'une poudre brun-noir légère, non hygroscopique, insoluble dans l'eau et difficilement mouillable. Leur suspension aqueuse a une acidité correspondant à pH 3,5 - 4,5.

Leur densité est comprise entre 1,38 et 1,42.

II - L'eau qu'ils contiennent est déterminée par dessiccation à températures croissantes, jusqu'à poids constants, et les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Température °C	55	110	150	210	250
Poids constant g	100	91	85	53(*)	36(**)

(*) Le produit devient hygroscopique et facilement mouillable.

(**) Le poids à 250° C décroît sans cesse ; celui indiqué correspond à 120 heure de chauffage. Mais le produit est altéré et la décarboxylation progressive se manifeste par une diminution de la capacité d'échange (voir ci-après § 6.6).

On peut donc fixer comme limite extrême pour la dessiccation de nos acides humiques, la température de 150°C, si l'on veut éviter toute modification.

III - L'analyse thermo-gravimétrique (1) diagramme n° IV 1 (page) montre, par chauffage à l'air à température croissant de 300°C par heure, une diminution du poids de l'échantillon entre 100 et 200° due au départ d'une partie de l'eau. Le palier à 200°C indique peut-être que la perte de poids par départ d'eau est compensée par une oxydation avec fixation d'oxygène. La température croissant, la masse de l'échantillon diminue ensuite quasi régulièrement jusqu'à 600° ; une légère inflexion vers 350°C peut signaler la fin de l'évaporation de l'eau, avant que le produit soit oxydé avec combustion entre 350 et 600° C, libérant CO, CO_2 et H_2O. Au-delà de 600°C, le résidu fixe correspond à une masse charbonneuse (3 % du poids de l'échantillon initial) qui n'est détruite que par l'action d'un oxydant.

---

(1) Effectuée aimablement par le C.R.P.G. de Nancy que nous remercions vivement de son obligeance.

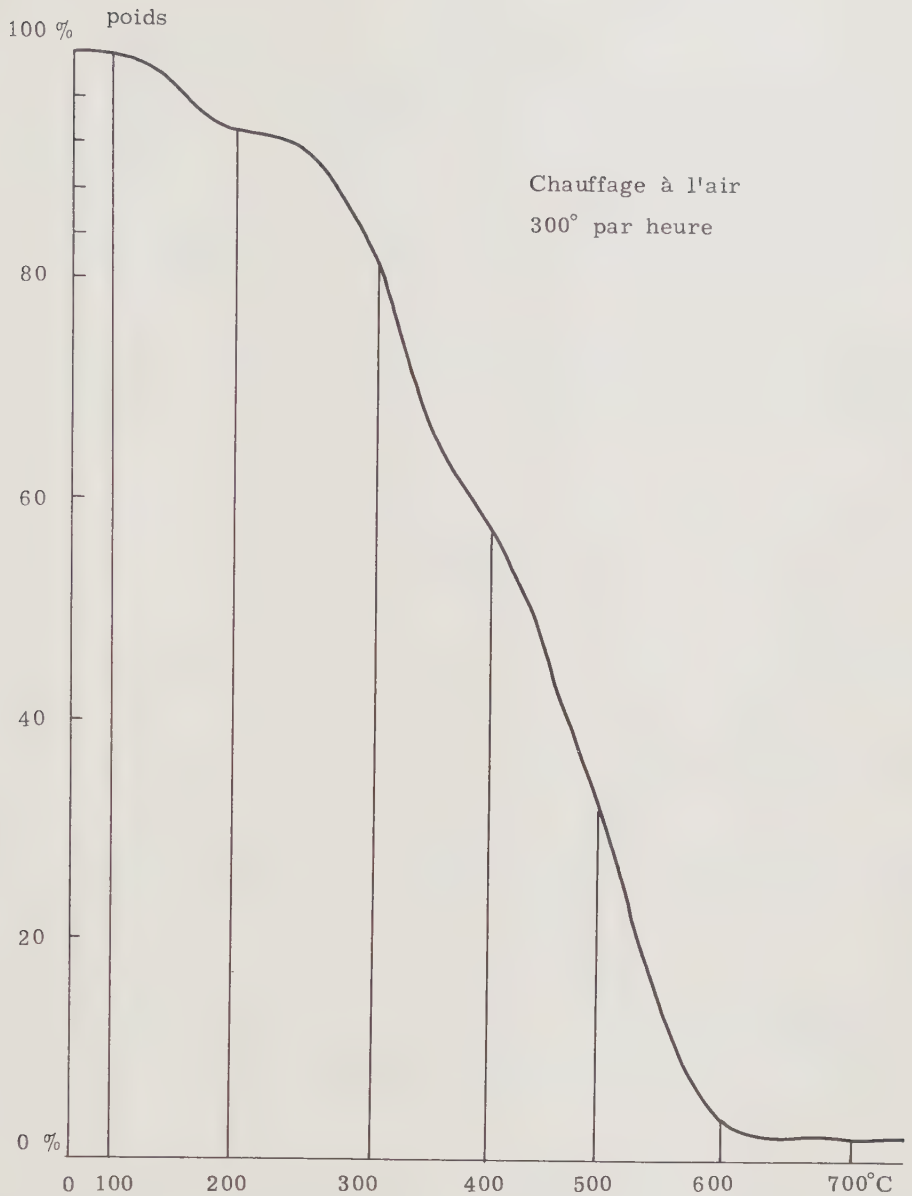

Diagramme n° IV 1 - Analyse thermogravimétrique Chauffage à l'air 300° par heure

L'analyse thermique différentielle [1] (diagramme n° IV 2 - page) effectuée par chauffage à l'air, montre clairement entre 100 et 200°C le phénomène endothermique dû au départ de l'eau d'hydratation et de l'eau liée. La combustion exothermique de la matière organique a lieu ensuite. Le crochet endothermique final peut être dû à la désorption des gaz de combustion partiellement retenus par le résidu charbonneux.

---

[1] Effectuée aimablement par le C.R.P.G. de Nancy que nous remercions vivement de son obligeance.

IV - ANALYSE ELEMENTAIRE

La composition centésimale est indiquée dans le tableau ci-dessous, avec les teneurs exprimées en g pour 100 g d'acides humiques séchés à 55°C. :

C	H	N	S	Cendres
53,6 53,4	5,7 5,5	2,22 3,75	0,32(1) 0,30(2)	
		1,85 1,90	0,35 0,42	0,6 0,4

(1) Analyse effectuée par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S.

(2) Analyse effectuée par le Service de Minéralogie du C.E.A.

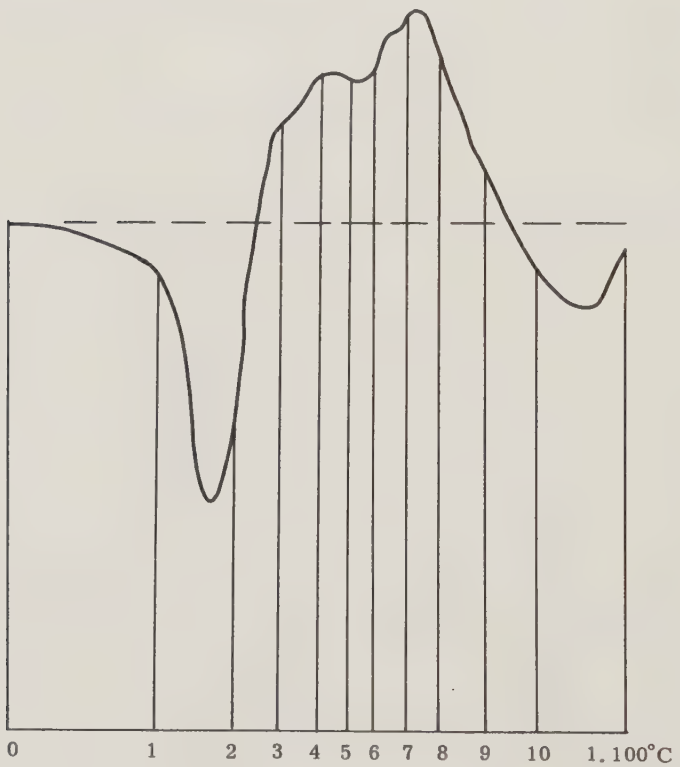

Diagramme n° IV 2 - Analyse thermique différentielle . Chauffage à l'air : 330° par heure. Couple Pt - Pt. Rh 10 %.

V - SPECTRE DE DIFFRACTION AUX RAYONS X

Ils ont été effectués au laboratoire et corroborés par Monsieur le Professeur WEY, de Mulhouse que nous remercions vivement.

Les radiogrammes de poudre sont flous, comme avec tous les produits amorphes. Avec des poses de 15 à 20 heures dans une chambre BEAUDOIN (ϕ = 240 mm) et une anticathode de cuivre, un spectre discret correspondant à de la calcite (raie à 3,04 Å) se manifeste. Malgré toutes les

tentatives d'élimination, cette impureté, non décelable par les méthodes analytiques habituelles, persiste dans tous nos produits. Il n'y a donc pas de spectre caractéristique de nos acides humiques.

VI - CAPACITE D'ECHANGE DES BASES, ET POIDS EQUIVALENT

6.1/ Nous utilisons la méthode de HISSINK adaptée par GLAESER [32] et BLOCH [11] à la détermination de la capacité d'échange des bases de la montmorillonite.

Cette méthode consiste à traiter plusieurs échantillons de même poids par des quantités croissantes de base et, après séparation des phases, à doser dans les liquides les quantités de base restantes. La différence entre les quantités offertes et résiduelles correspond à la base fixée par échange ionique et par adsorption moléculaire. L'expérience montre que cette adsorption est proportionnelle, dans les conditions de l'expérience, à la quantité de base offerte. Aussi l'extrapolation graphique fournit-elle, pour une adsorption nulle, la capacité d'échange des bases de l'échantillon.

Le mode opératoire est le suivant : plusieurs échantillons de même poids d'acides humiques (en général 0,250 g) sont additionnés de quantités croissantes de base, et d'eau distillée pour obtenir un volume final de 50 cm^3. Le mélange, agité deux heures sous atmosphère d'azote, afin d'éviter l'action de CO_2 atmosphérique, est ensuite centrifugé. Les liquides alcalins décantés sont titrés pour déterminer les quantités de base restantes.

La capacité d'échange des bases est déterminée graphiquement : les abscisses représentent les quantités de base ajoutées initialement et les ordonnées celles qui restent, exprimées toutes deux en meq.-g de base pour 100 g d'acides humiques. La courbe obtenue présente une branche rectiligne ; l'intersection de son prolongement avec l'axe des abscisses détermine, avec l'origine des coordonnées, un segment dont la mesure correspond à la capacité d'échange.

6.2/ Cette méthode nécessite la séparation des phases, avant le dosage de l'excès de base ; aussi le produit obtenu par action de la base sur l'acide humique doit-il être facilement séparable de l'excès de réactif.

Par emploi de baryte, les humates de baryum formés sont bien précipités et floculent facilement par centrifugation. Au contraire, les bases alcalines fournissent des humates solubles dans l'eau, impossibles à séparer de la solution de base excédentaire.

Nous avons dû alors employer des solutions alcalines dans l'alcool ayant un degré suffisamment élevé pour empêcher l'hydratation et la solubilisation des humates formés. Nous utilisons ainsi une solution de soude dans l'éthanol à 60°, ou dans le n-propanol à 60°, ou encore la potasse dans l'éthanol à 95°.

6.3/ Nos résultats ont montré que dans chacun de ces cas, il revient au même, pour déterminer l'excès de base, de doser le cation (Ba^{2+}, Na^+ ou K^+) ou l'anion OH^- : dans les solutions restantes, il y a toujours égalité des concentrations de l'anion et du cation. Cette constatation met en évidence le caractère acide des acides humiques, l'échange des bases consommant des protons selon le schéma :

$$H(Hm) + BOH \rightleftharpoons B(Hm) + H_2O$$

6.4/ Nous n'avons pas retrouvé le phénomène décrit par GLAESER [32] dans le cas de la montmorillonite. Cet auteur montre que si l'action de la soude est régulière, celle des bases alcalino-terreuses (baryte et chaux) conduit à deux fixations successives ; de faibles excès de ces bases se comportent comme la soude et la capacité d'échange est la même ; mais de gros excès produisent en plus la floculation de l'argile et la consommation de base due à l'échange ionique proprement dit est accrue d'une quantité définie. Avec nos acides humiques, la baryte et la soude dans l'alcool à 60° sont fixées et absorbées de même manière.

La représentation graphique (Fig. n° IV 3 - page) montre une courbe dont la pente croît jusqu'à une valeur maximale ; pour celle-ci, le segment droit "1'" obtenu permet l'extrapolation. La courbe, dans sa partie inférieure "1", traduit l'hydrolyse des humates formés en présence de faibles excès de bases, et donc la libération d'un excès d'ion OH^-.

La capacité d'échange déterminée avec l'un ou l'autre réactif ne varie pas pour des échantillons de la même préparation. Par contre, la potasse dans l'éthanol à 95° est fixée moins for-

tement : la capacité est diminuée d'un quart environ ; sans doute faut-il voir là l'influence défavorable de la forte concentration alcoolique sur l'ionisation de la potasse.

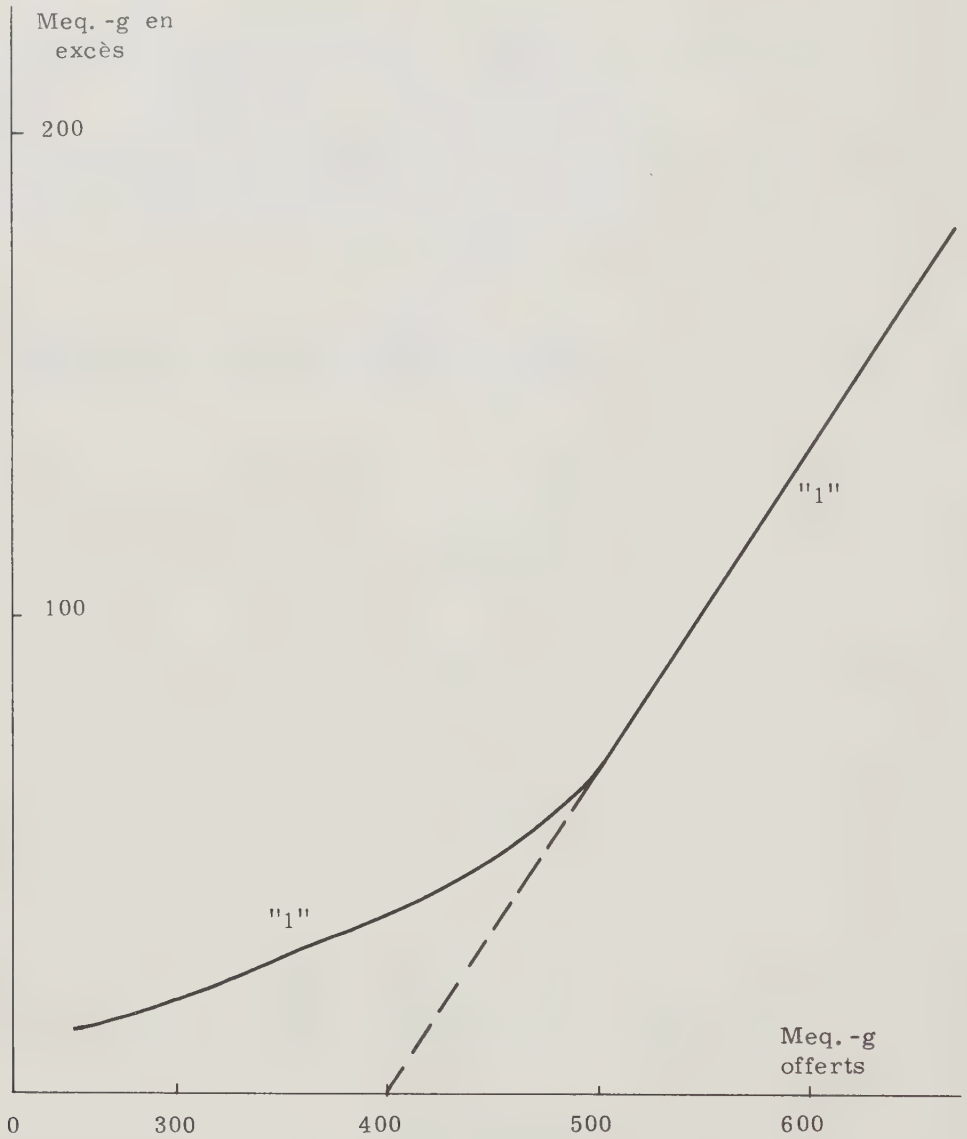

Figure n° IV 3 - Détermination de la capacité d'échange cationique par la méthode de GLAESER. Résultats pour 100 g H(Hm). Voir texte page .

6.5/ Résultats : La valeur de la capacité d'échange des bases est en moyenne de 400 meq.-g pour 100 g d'acides humiques secs à 55°C. Par conséquent, le poids équivalent moyen est de 250 g.

6.6/ Variation de la capacité d'échange

- Ces valeurs varient quelque peu d'une préparation à l'autre, reflétant les fluctuations de composition des couches successives de tourbe. L'amplitude des variations est de ± 50 meq.-g, soit 12 % de la capacité moyenne. Ce résultat nous paraît tout à fait acceptable, compte tenu de l'hétérogénéité du produit naturel dont nous partons. Une telle variation est également admise dans le cas des minéraux argileux.

- La dessiccation progressive d'un même échantillon (page) fournit des poudres ayant des capacités de fixation intrinsèques de plus en plus élevées.

Mais en tenant compte de la perte de poids par évaporation de l'eau, la capacité reste la même jusqu'à 150°C. Elle diminue de 7 % à 210°C, de 40 % à 250°C (Figure n° IV 4 - page).

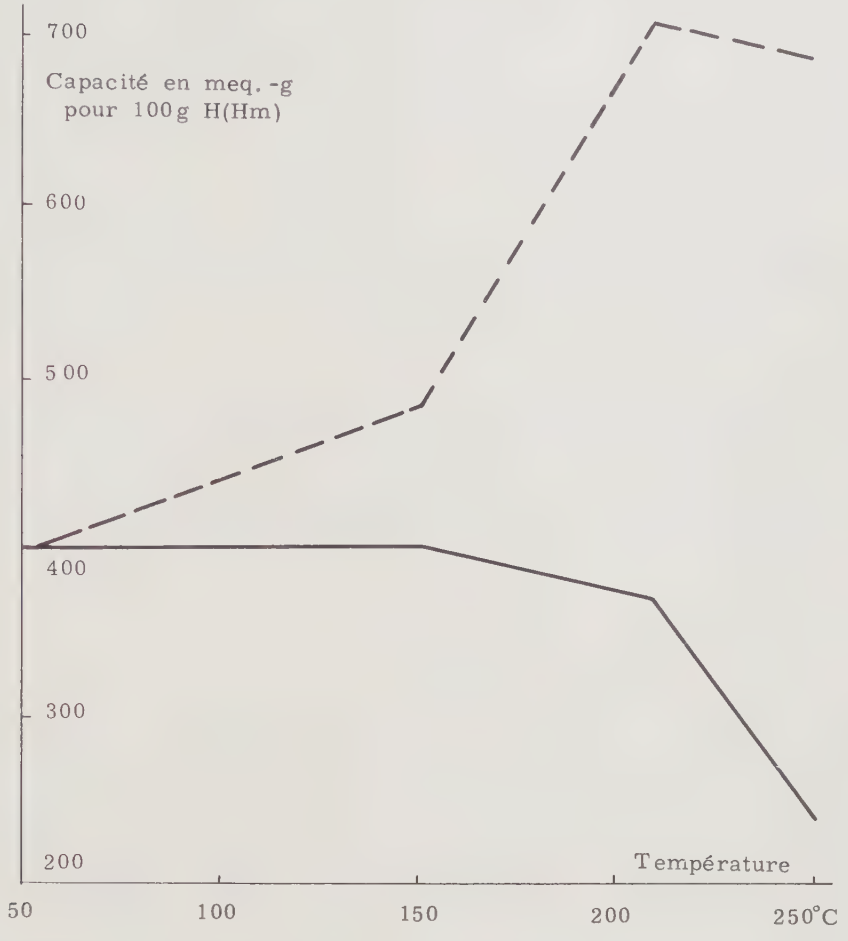

Figure n° IV 4 - Variation de la capacité d'échange cationique de H(Hm) par chauffage : — — — — capacité rapportée à 100 g H(Hm) séchés à t° C ; ———— capacité rapportée à 100 g H(Hm) séchés à 55°, en tenant compte de la perte de poids par dessiccation.

La décarboxylation sous l'action du chauffage doit probablement commencer dès 210°C : le produit perd donc bien ses propriétés dès 200°C.

VII - PREPARATION DE DIVERS HUMATES ALCALINS SOLUBLES

7.1/ Deux procédés sont employés dans ce but

- neutralisation des acides humiques de capacité d'échange préalablement déterminée, par la quantité exacte de base alcaline en solution aqueuse.

La solubilisation est longue, elle n'est jamais complète. Le mélange, après deux à trois jours d'agitation sous atmosphère d'azote, est centrifugé. La phase solide restante, environ le dixième de la masse initiale d'acides humiques, est très mal séparée et la partie supérieure du culot se distingue peu de la phase liquide surnageante. Récupérant celle-ci avec soin, nous la séchons à 55°C, puis la pulvérisons pour passer au tamis 200.

- saturation des acides humiques par des excès de base en milieu partiellement aqueux. Nous employons des solutions de soude à 40 g par l dans l'éthanol à 60°, ou de potasse à 34 g par l dans l'éthanol à 95°. Nous en ajoutons un excès aux acides humiques, puis nous centrifugeons la suspension obtenue. La technique adoptée est la suivante :

Les acides humiques sont agités pendant deux heures avec le tiers du volume total de base. La centrifugation sépare la couche humique de la base en excès. Les humates sont traités à nouveau deux heures de suite par le deuxième tiers du réactif, centrifugés, et ces opérations sont répétées une troisième fois.

Les humates obtenus sont ensuite lavés par agitation de 15 minutes dans l'éthanol à 60° ou 95° (selon le réactif alcalin employé), centrifugés et lavés à nouveau cinq ou six fois de suite, et finalement séchés à 55°C et pulvérisés.

7.2/ Résultats obtenus

Le métal fixé par l'humate est dosé après déplacement par un acide fort, tel que H_2SO_4 : la prise d'essai d'humate (environ 0,200 g), est agitée avec 25 cm³ de $H_2SO_4 \sim 2$ M pendant 20 minutes. La centrifugation permet de récupérer le liquide d'extraction, pendant que le culot est traité deux fois de même, avec de nouvelles quantités d'acide. Les trois liquides décantés sont réunis et utilisés pour le dosage du cation déplacé. L'expérience a montré que le déplacement est total dans ces conditions.

Les humates préparés par neutralisation exacte contiennent en moyenne 400 meq.-g de cation alcalin pour 100 g d'acides humiques secs à 55°C. Ceux fournis par l'action d'un excès de base et lavages renferment 430 meq.-g de cation alcalin pour 100 g d'acides humiques. Cette dernière valeur, supérieure à la valeur de la capacité d'échange, indique l'hydrolyse des humates alcalins même en milieu hydro-alcoolique : il nous a été impossible d'éliminer totalement l'excès de cation adsorbé, car les lavages en phase alcoolique éliminent en même temps que l'excès de base, des fractions importantes d'humate. (Tableau n° IV 5, p.).

VIII - PREPARATION D'HUMATES ALCALINS INSOLUBLES

8.1/ "Acides humiques formolés". Définition

Comme nous le verrons, les uranylcarbonates alcalins forment avec les acides humiques des humates doubles d'uranyle et de sodium, partiellement solubles. Pour mener à bien les études de fixation des matériaux uranifères sur nos acides humiques, il nous faut obtenir une bonne séparation de la phase organique adsorbante et de l'excès de réactif. Aussi avons-nous cherché à obtenir des acides humiques insolubles en présence d'ions alcalins. Selon l'idée suggérée par Monsieur Ch. SADRON [1], nous avons fait réagir le méthanal sur les acides humiques.

(Le procédé est déjà employé pour préparer des résines échangeuses par "pontage" [2]).

- Nous mélangeons une masse connue d'acides humiques avec une solution aqueuse de méthanal à raison de 0,5 mole (ou 37,5 cm³ de solution de méthanal à 40 %) pour 100 g d'acides humiques. Le mélange est soumis alternativement à des agitations et des chauffages à 55°C pendant 8 jours. Puis les "acides humiques formolés", que nous désignerons dorénavant par le symbole H(Hmf), sont séparés, lavés à l'eau, et séchés à 55°C.

- Les propriétés du produit obtenu sont voisines de celles des acides humiques étudiés précédemment : l'aspect, la composition élémentaire, le comportement thermique, sont identiques. Seule la teneur en soufre a diminué : H(Hmf) contient 0,06 g S pour 100 g séchés à 55°C. La capacité d'échange des bases déterminée avec la baryte est légèrement augmentée ; elle atteint 450 meq.-g pour 100 g H(Hmf) séchés à 55°C, au lieu de 400 meq.-g pour le produit non formolé.

Nous n'avons pu trouver d'explication à ce léger accroissement de la capacité de fixation : il n'est pas dû à une rétention de méthanal ou d'impuretés apportées par lui (acide formique). En effet, après 20 lavages à l'eau, H(Hmf) garde la même capacité d'échange.

Nous avons également préparé H(Hmf) par action d'une solution plus concentrée de méthanal : même après contact avec une solution de méthanal à 40 %, et lavages suffisants, H(Hmf) présente la même capacité que celle des produits préparés avec des solutions plus diluées de méthanal.

---

[1] Nous exprimons notre vive reconnaissance à Monsieur Ch. SADRON, Directeur de l'Institut des Macromolécules à Strasbourg et le remercions des précieux conseils qu'il nous a donnés lors de notre visite.

Nous avons enfin essayé la même réaction avec 0,5 mole de méthanal pour 100 g H(Hm) dans l'eau distillée, ou en milieu alcalin (NaOH 0,5 M). Après acidification de ce dernier mélange, le produit précipité, lavé et séché, possède la même capacité d'échange que celui préparé en milieu aqueux.

La capacité d'échange des bases persiste inchangée au cours du chauffage de H(Hmf) jusqu'à 200°C, comme pour H(Hm).

8.2/ Action des solutions alcalines sur H(Hmf)

L'action des bases alcalines sur H(Hmf) est tout à fait singulière : même employées en excès, elles n'ont qu'une faible action dissolvante et la centrifugation des mélanges permet de séparer la presque totalité des humates alcalins formés, que des lavages ultérieurs à l'eau purifient de l'excès de réactif. La fraction de H(Hmf), qui se dissout cependant, est faible ; elle varie avec la base employée, et diminue dans la série LiOH > NaOH > KOH ; avec NaOH, elle ne dépasse pas le dixième de la masse humique mise en expérience

Nous avons ainsi préparé les "humates formolés" de lithium, de sodium et de potassium. Ils sont insolubles dans l'eau. Leur analyse a été effectuée comme celle des humates solubles. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus avec les divers humates alcalins préparés.

Tableau IV 5

Adsorbant		H(Hm)			H(Hmf)		
Base		NaOH dans l'eau	NaOH éthanol à 60°	KOH éthanol à 95°	LiOH en solution dans l'eau	NaOH en solution dans l'eau	KOH en solution dans l'eau
Méthode de préparation		Neutralisat.	Saturation par excès et lavages				
Humate obtenu		Na(Hm)		K(Hm)	Li(Hmf)	Na(Hmf)	K(Hmf)
Solubilité dans l'eau		totale			à peu près nulle		
Teneur en meq.-g Me^+ pour 100 g Humate	séchés à 55° C	365	390	370	390	365	310
H(Hm)		400	430	430	400	400	350

On peut noter que les humates obtenus sont bien saturés par les bases employées, sauf en ce qui concerne l'humate de K^+ formolé. Il est possible que le formol resserre la structure du colloïde organique, rendant ainsi plus difficile la fixation d'ions relativement volumineux comme K^+.

IX - PREPARATION D'HUMATES DE METAUX PLURIVALENTS

9.1/ Mode d'obtention

Le caractère acide faible des H(Hm) se manifeste lors de la formation de leurs sels.

Les humates d'ions plurivalents peuvent en principe être obtenus :

- par neutralisation de H(Hm) par une base plurivalente soluble

$$n\ H(Hm) + Me(OH)_n \rightleftharpoons Me(Hm)_n + n\ H_2O \qquad (1)$$

- par déplacement d'un autre acide, à partir de son sel métallique, par H(Hm)

$$n\ H(Hm) + MeA \rightleftharpoons Me(Hm)_n + H_nA \quad (2)$$

- par réaction de double décomposition entre un humate alcalin et un sel métallique

$$n\ Na(Hm) + MeA \rightleftharpoons Me(Hm)_n + Na_nA \quad (3)$$

Mais les trois réactions sont équilibrées ; H(Hm) et $Me(Hm)_n$ sont insolubles. L'équilibre sera favorablement déplacé vers la droite si l'on emploie des bases fortes avec (1), des sels d'acides très faibles avec (2), des sels neutres très ionisés avec (3).

Dans tous les cas, la technique employée correspond à celle qui a été décrite à propos des humates alcalins : saturation grâce à un excès de réactif, puis lavages répétés (page).

En général, la réaction (2) fournit des humates moins riches en métal que la réaction (3), car H(Hm) a rarement une force supérieure à celle des acides contenus dans les sels employés.

9.2/ Le tableau IV 6 indique, en énumérant les matériaux employés, les humates obtenus et les teneurs en métal exprimées en meq.-g de métal pour 100 g d'humates secs à 55°et pour 100 g H(Hm) secs à 55°C. L'analyse des humates a été faite par extraction du cation par un acide minéral fort (H_2SO_4 ou HCl selon la nature du métal à déplacer) comme il a été indiqué pour les humates alcalins.

Dans certains cas, la prise d'essai d'humate a été minéralisée par destruction de la matière organique et le cation dosé dans la liqueur de redissolution du résidu fixe.

Les résultats obtenus montrent, mis à part le cas de l'humate de baryum formé par neutralisation, que les humates du même cation sont plus riches lorsqu'ils sont préparés par double décomposition (réaction (3)) que par déplacement (réaction (2)). Seule, l'action de l'acétate d'uranyle conduit à des humates de même composition : cela peut être dû au caractère fortement complexe de cette solution (présence d'anion uranylacétate cf p.). Dans les réactions de déplacement, nous avons toujours vérifié que la fixation du cation est compensée par le déplacement du sodium en quantité égale exprimée en meq.-g.

Tableau IV 6

Humates de métaux plurivalents

Réactifs			Humate obtenu	Teneur du cation fixé en meq.-g pour 100 g d'humate séchés	Teneur du cation fixé en meq.-g pour 100 g de H(Hm) à 55°C
Substance organique	Sel contenant le cation à fixer	pH de la solut.			
H(Hm)	$Mg(CH_3CO_2)_2$	8,5	$Mg(Hm)_2$	175 à 230	180 à 240
Na(Hm)	id	id	id	380	400
id	$Ca(CH_3CO_2)_2$	8,0	$Ca(Hm)_2$	370	400
H(Hm)	$Ba(OH)_2$	12	$Ba(Hm)_2$	315	400
id	$MnSO_4$	3	$Mn(Hm)_2$	22	23
Na(Hm)	id	id	id	280	300
H(Hm)	$CuSO_4$	4,5	$Cu(Hm)_2$	115	120
Na(Hm)	id	id	id	355	400
id	$AlCl_3$	3,2	$Al(Hm)_3$	615	650
id	$Cr_2(SO_4)_3$	4	$Cr(Hm)_3$	360	385
id	Fe_2Cl_6	0	$Fe(Hm)_3$	345	370
id	$Fe(NO_3)_3$	1,5	id	415	450
H(Hm)	$UO_2(CH_3CO_2)_2$	4,5	$UO_2(Hm)_2$	225	320
Na(Hm)	id	id	id	225	320

Nous n'avons jamais mis en évidence de fixation moléculaire par nos acides humiques.

X - ESSAIS DE FIXATION D'ANIONS

Les hypothèses concernant la fixation d'anions, plus spécialement d'anions de métaux plurivalents par les sols [17], et la présence d'azote dans nos acides humiques, nous ont conduit à rechercher une capacité d'échange d'anions.

En effet, ce sont les fonctions amines qui, dans les résines synthétiques échangeuses d'ions, sont capables de fixer les anions. En supposant, de la manière la plus favorable, que tout l'azote contenu par H(Hm) puisse former un groupement à caractère basique (où l'hydroxyle soit échangeable avec d'autres anions), selon le schéma :

$$\equiv N + H_2O \rightleftharpoons \equiv NH^+ - OH^-$$

le nombre de radicaux (OH) serait ainsi égal au nombre d'atomes d'azote. La teneur de nos acides humiques en azote (2 %) (page) permet alors de calculer une capacité d'échange d'anions de 140 meq.-g pour 100 g H(Hm) secs à 55°C.

Nous essayons de montrer expérimentalement un tel échange anionique en faisant réagir des sels sur les humates saturés par le même cation. En opérant par la méthode de saturation par excès et lavages, avec $Mg(Hm)_2$ et $MgCl_2$ (pH = 6,5) d'une part, et Na(Hmf) et NaH_2PO_4 (pH = 5) ou Na_2HPO_4 (pH = 9) d'autre part, nous n'avons pu mettre en évidence la fixation d'un anion quelconque.

CHAPITRE II

ÉTUDE PARTICULIÈRE DE LA FIXATION DE L'ION URANYLE SUR LES ACIDES HUMIQUES AVEC FORMATION DE COMPOSÉS INSOLUBLES

Nous avons vu que les acides humiques peuvent s'unir aux cations Me^{n+} et former des humates $Me(Hm)_n$ (cf chap. I).

Lorsque n = 1, ceux-ci sont solubles dans l'eau ; pour n > 2, ils sont insolubles. Avec les acides humiques traités préalablement par le méthanal, tous les humates sont insolubles, quelle que soit la valence du cation engagé dans la combinaison organo-métallique.

Nous avons préparé des humates contenant de l'uranyle seul, et des humates "bimétalliques" où l'uranyle est accompagné d'un autre cation.

A - HUMATES D'URANYLE

Ils sont obtenus par action de H(Hm) sur une solution d'un sel d'uranyle (réaction (2) p.) ou par double décomposition entre Na(Hm) et cette solution (réaction (3) p.).

I - PREPARATION D'HUMATES D'URANYLE SATURES

Les solutions aqueuses stables des sels d'uranyle commerciaux ont toutes des réactions acides correspondant à l'hydrolyse du cation UO_2^{2+} (page).

L'acidité de la solution détermine donc le point d'équilibre des réactions (2) ou (3)

$$2\ H(Hm) + UO_2A \rightleftharpoons UO_2(Hm)_2 + H_2A + UO_2A \qquad (2)$$

excès

$$2\ Na(Hm) + UO_2A \rightleftharpoons UO_2(Hm)_2 + Na_2A + UO_2A \qquad (3)$$

par suite de la présence d'une quantité résiduelle de UO_2A. Les expériences de fixation sont effectuées par agitations de substances humiques avec des solutions contenant 5 à 10 fois plus d'uranyle que les quantités nécessaires pour saturer H(Hm) ou Na(Hm), puis lavages à l'eau distillée, comme il a été dit auparavant (page).

Le tableau (page) indique les méthodes de préparations, et la teneur des produits obtenus.

II - INTERPRETATION DE CES RESULTATS

Les combinaisons obtenues et l'acide humique formant une même phase insoluble, nous obtenons globalement une série d'humates correspondant à une saturation partielle de H(Hm) avec des valeurs allant de 20 % (sulfate d'uranyle) à 80 % (acétate) de la capacité d'échange cationique de l'acide humique. Les résultats montrent que la concurrence entre H^+ et UO_2^{2+} n'est pas le seul facteur déterminant l'équilibre de fixation : en effet le sulfate d'uranyle dont la solution aqueuse est moins acide que celle du nitrate, produit cependant une fixation plus faible que ce dernier.

Il faut tenir compte de l'existence des complexes minéraux d'uranyle et de leur stabilité : l'expérience et le calcul indiquent, avec quelque réserve, que les complexes sulfatouranyles sont environ 100 fois plus stables que les complexes nitratouranyles [38].

Substances adsorbantes	H(Hm)			Na(Hm)
Sel de UO_2^{2+} dissous	sulfate	nitrate	acétate	acétate
pH de la solution	3 - 4	1,5 à 2	3,7 à 4,5	
UO_2^{2+} fixé en meq.-g pour 100 g d'humate obtenu séchés	72	125	225	225
de H(Hm) initial à 55° C	80	150	320	320
U fixé en g pour 100 g de H(Hm) séchés à 55° C	9,5	18	38	38

Sans doute les dimensions du cation uranyle importent-elles aussi pour limiter l'adsorption par une sorte d'encombrement empêchant l'accès de UO_2^{2+} à toutes les fonctions réactives : cette supposition est appuyée sur les résultats obtenus en fixant l'acétate d'uranyle sur H(Hm) et sur Na(Hm) : les humates d'uranyle formés ont les mêmes teneurs en métal, correspondant à la quantité maximale que nous ayions pu fixer sur nos acides humiques, bien que la réaction avec Na(Hm), ayant lieu en milieu plus proche de la neutralité, soit en principe plus aisée que l'autre et ne relève pas du même mécanisme.

III - MECANISME DE LA FIXATION DE UO_2^{2+}

L'obtention d'humates d'uranyle non saturés peut s'expliquer de deux manières :

- le produit globalement non saturé pourrait être un mélange d'acide humique H(Hm), et d'humate d'uranyle complètement saturé $UO_2(Hm)_2$ et contenant 400 meq.-g UO_2^{2+} pour 100 g H(Hm) sec à 55°C ; les proportions des constituants du mélange varieraient de manière à ce que la teneur moyenne en uranyle s'échelonne de 80 à 320 meq.-g pour 100 g H(Hm). Le mélange aurait donc la composition :

$$2(1-x)\ H(Hm) + x\ UO_2(Hm)_2 \text{ avec } x \text{ inférieur à } 0,8$$

- le produit globalement non saturé serait, au contraire, homogène : chaque "molécule" de substance humique retient une même quantité d'uranium, et la saturation de l'acide humique n'est pas obtenue parce que la réaction est limitée. Les humates d'uranyle obtenus peuvent dans cette seconde hypothèse être représentés par la formule

$$(UO_2)_x[H_{1-x}(Hm)]_2 \text{ avec } x \text{ inférieur à } 0,8$$

3.1/ La première hypothèse concernant un mélange d'un humate d'uranyle saturé et d'acide humique libre semble tout à fait improbable : elle supposerait qu'à pH = 4,5 comme à pH = 1,5, une certaine fraction de H(Hm) aurait la même affinité pour UO_2^{2+}, donc serait capable de déplacer de leurs sels aussi bien l'acide acétique que les acides sulfurique ou nitrique, avec le même rendement.

Or la grandeur de cette fraction devrait dépendre de la nature de la solution d'uranyle employée, et de l'anion. Ces deux conditions n'ont jamais été vérifiées, et l'hypothèse d'un mélange tombe.

D'ailleurs l'analyse densimétrique montre que tous les humates d'uranyle obtenus sont homogènes et ne contiennent qu'une seule fraction ayant un poids spécifique déterminé. (§ 4° ci-dessous).

3.2/ Notre deuxième hypothèse représente les humates d'uranyle sous forme de combinaisons humiques partiellement salifiées

$$(UO_2)_x[H_{1-x}(Hm)]_2 \text{ x inférieur à } 0,8$$

L'adsorption des ions UO_2^{2+} par H(Hm) est-elle une chimi-sorption ? Nous cherchons à l'établir en étudiant l'équilibre isotherme d'humates d'uranyle avec des solutions de plus en plus riches en uranyle.

Pour cela, un volume constant de solution uranifère est mis en contact d'échantillons de même poids de H(Hm), par trois agitations et décantations successives. Les humates formés sont lavés à l'eau distillée pour entraîner l'excès d'ions retenus mécaniquement (page).

Les quantités de UO_2^{2+} offertes augmentent de 0 jusqu'à valoir 5 à 10 fois la quantité nécessaire à la saturation de H(Hm) en expérience. Nous avons fixé le poids de H(Hm) utilisé à 0,250 g, et le volume total de solution à 50 cm³. Les dosages de UO_2^{2+} dans les phases liquide et solide en équilibre à température ambiante permettent de tracer des courbes de fixation de l'acétate, du nitrate et du sulfate d'uranyle (Fig. n° V1-ci-dessous) ainsi que des isothermes d'adsorption (Fig. n° V2 - page).

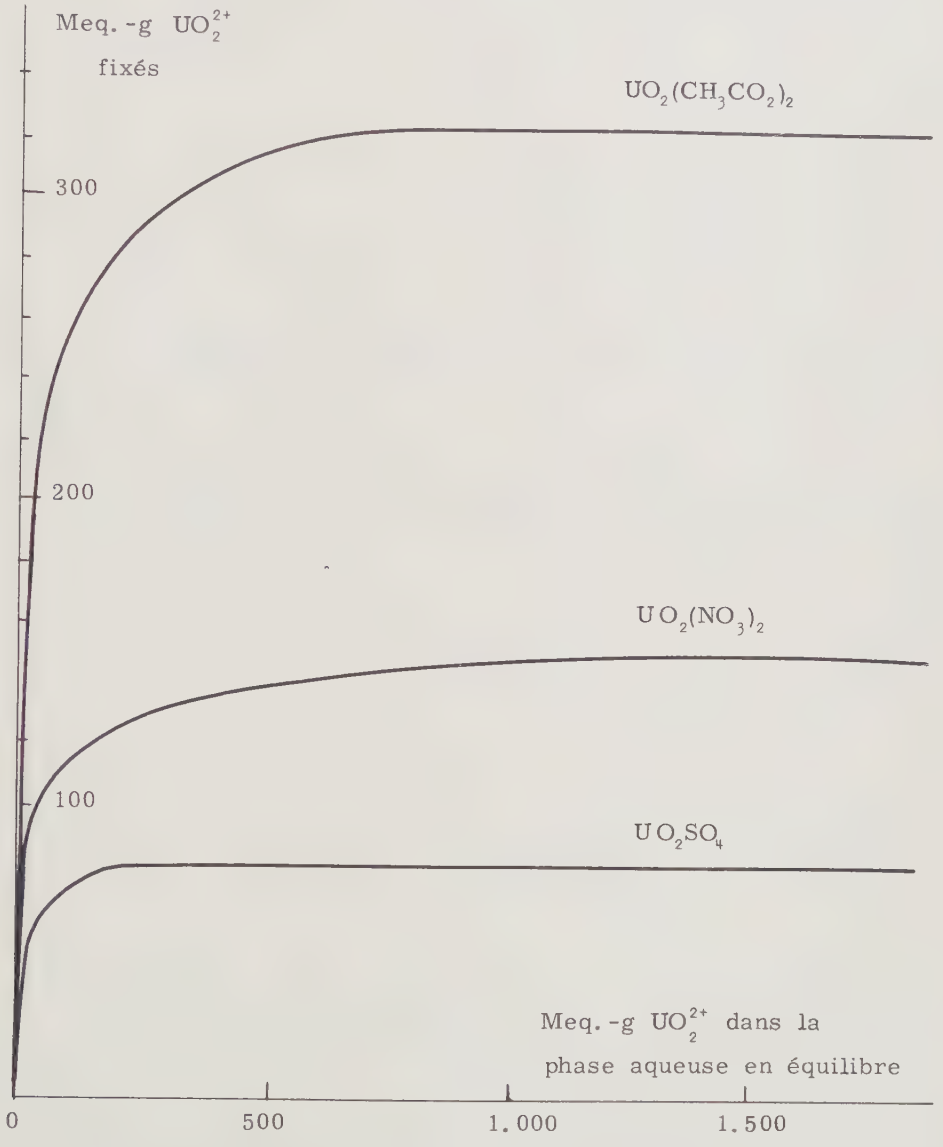

Figure n° V 1 - Isothermes de fixation du sulfate, du nitrate et de l'acétate d'uranyle par H(Hm). Résultats pour 100 g H(Hm) séchés à 55° C.

Ces dernières ressemblent aux courbes obtenues par SZALAY lors de la fixation de $UO_2(NO_3)_2$ sur une tourbe [86]. Il montre que ces isothermes vérifient la théorie d'adsorption et la formule de LANGMUIR :

$$N = \frac{N_\infty \, ac}{1 + ac}$$

N = meq.-g uranyle fixé par 1 g de tourbe.

N_∞ = capacité totale en meq.-g U de 1 g de tourbe dans les conditions d'expérience ; N = 0,72 meq.-g.

c = concentration en uranyle de la solution en équilibre (exprimée en meq.-g d'uranyle par litre).

a = constante.

Cette théorie d'adsorption localisée de particules prête au matériau adsorbant deux propriétés hypothétiques :

- la fixation des particules par un poids donné de substance adsorbante a lieu sur des sites identiques, en nombre limité,

- la fixation est réversible.

L'isotherme d'adsorption traduit l'équilibre entre ces deux propriétés, c'est-à-dire l'égalité des vitesses de fixation et de libération des particules.

Lorsqu'une particule demande deux sites pour se fixer, et ce doit être le cas du cation divalent UO_2^{2+}, il faut qu'elle trouve deux sites voisins libres pour être adsorbée.

En appelant ϑ la fraction des sites occupés, la probabilité pour qu'un site soit libre est égale à $(1-\vartheta)$; ce site libre ayant des voisins, les plus proches sont en nombre z et la chance que l'un de ceux-ci soit vacant est $\frac{z}{z-\vartheta}(1-\vartheta)$. En se fixant sur ces deux sites libres voisins, la vitesse de fixation de UO_2^{2+} est $V = \frac{d\vartheta}{dt} = kc \frac{z}{z-\vartheta}(1-\vartheta)^2$, dans laquelle k dépend de la température T seule .

La désorption de UO_2^{2+} correspond à la libération de deux sites occupés voisins ; or la chance pour qu'un site soit occupé est ϑ ; et pour que l'un de ses plus proches voisins le soit aussi est $\frac{(z-1)^2}{z(z-\vartheta)}\vartheta$, de sorte que la vitesse de désorption est $V_2 = \frac{d'\vartheta}{dt} = k' \frac{(z-1)^2}{z(z-\vartheta)} \vartheta^2$, dans laquelle k' est une variable dépendant de T seule, comme k.

A l'équilibre, $V_1 = V_2$, d'où la forme de l'équation de LANGMUIR pour l'adsorption d'une particule sur deux sites

$$\vartheta = (1 + K^{-1}c^{-0,5})^{-1}, \quad \text{avec } K = f(T) = \frac{z}{z-1}\left(\frac{k}{k'}\right)^{0,5} \quad [89].$$

Nous cherchons si les courbes obtenues (Fig. n° V 2 - voir page suivante) représentent une telle fonction

$$\vartheta = (1 + K^{-1}c^{-n})^{-1} \text{ avec } n = 0,5.$$

Le calcul graphique nous fournit les valeurs indiquées dans le tableau suivant :

Solution d'uranyle	n	K	domaine de concentration où l'équation est vérifiée
acétate	0,45	9,20	0 à 20.10^{-3} N
nitrate	0,51	13,70	0 à 2.10^{-3} N
sulfate	0,22	0,67	0 à 5.10^{-3} N

Les valeurs de n pour l'acétate et le nitrate d'uranyle s'accordent assez bien avec la théorie.

Le sulfate par contre ne vérifie pas notre hypothèse.

Au-delà des concentrations indiquées limitant la validité de la formule, la fixation est plus rapide que ne l'indique cette formule ; mais la saturation, obtenue plus vite, ne dépasse pas les

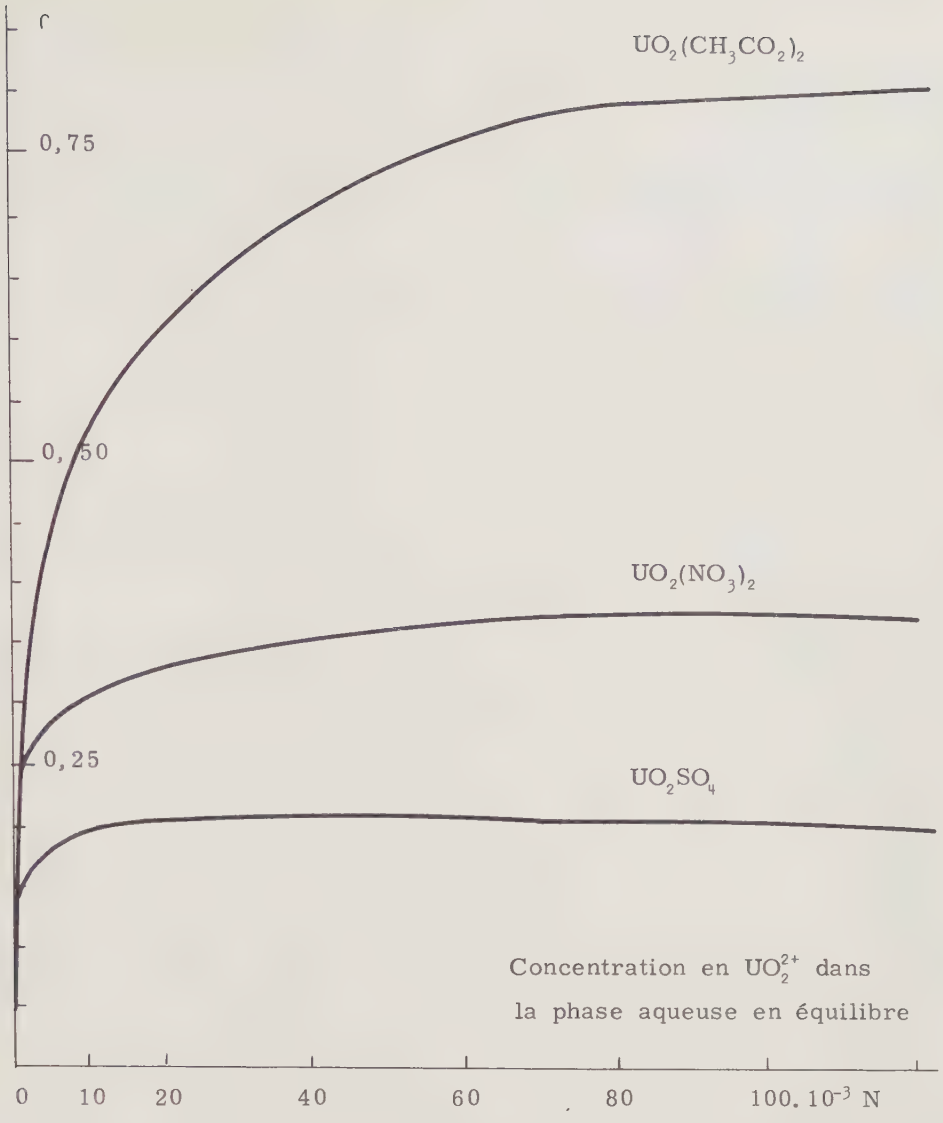

Figure n° V 2 - Isothermes d'adsorption du sulfate, du nitrate et de l'acétate d'uranyle par H(Hm) séchés à 55°C.

valeurs de ϑ maximal = 0,8 et 0,375 respectivement pour l'acétate et le nitrate d'uranyle, bien que la formule de LANGMUIR prévoie pour c très grand une saturation totale ($\vartheta_\infty = 1$).

L'exception présentée par le sulfate d'uranyle ne permet pas d'accepter la théorie de LANGMUIR pour expliquer tous les phénomènes de fixation de UO_2^{2+} sur H(Hm). Il reste cependant que les courbes de fixation présentent des analogies certaines, dont la plus intéressante est la forme de la partie initiale des courbes. Sur la figure V 3 (page) semblable à la figure V 1 précédente, l'échelle des abscisses ayant seule varié, les pentes à l'origine p des trois courbes de fixation sont mieux différenciées.

Elles indiquent pratiquement le rapport des quantités F d'uranyle fixées par les humates et D dissoutes dans la solution en équilibre ; le rendement de l'extraction de UO_2^{2+} par H(Hm) à partir de solutions peu concentrées est ainsi : $R = \frac{F}{F+D}$. La mesure graphique des pentes et le calcul des rendements donnent :

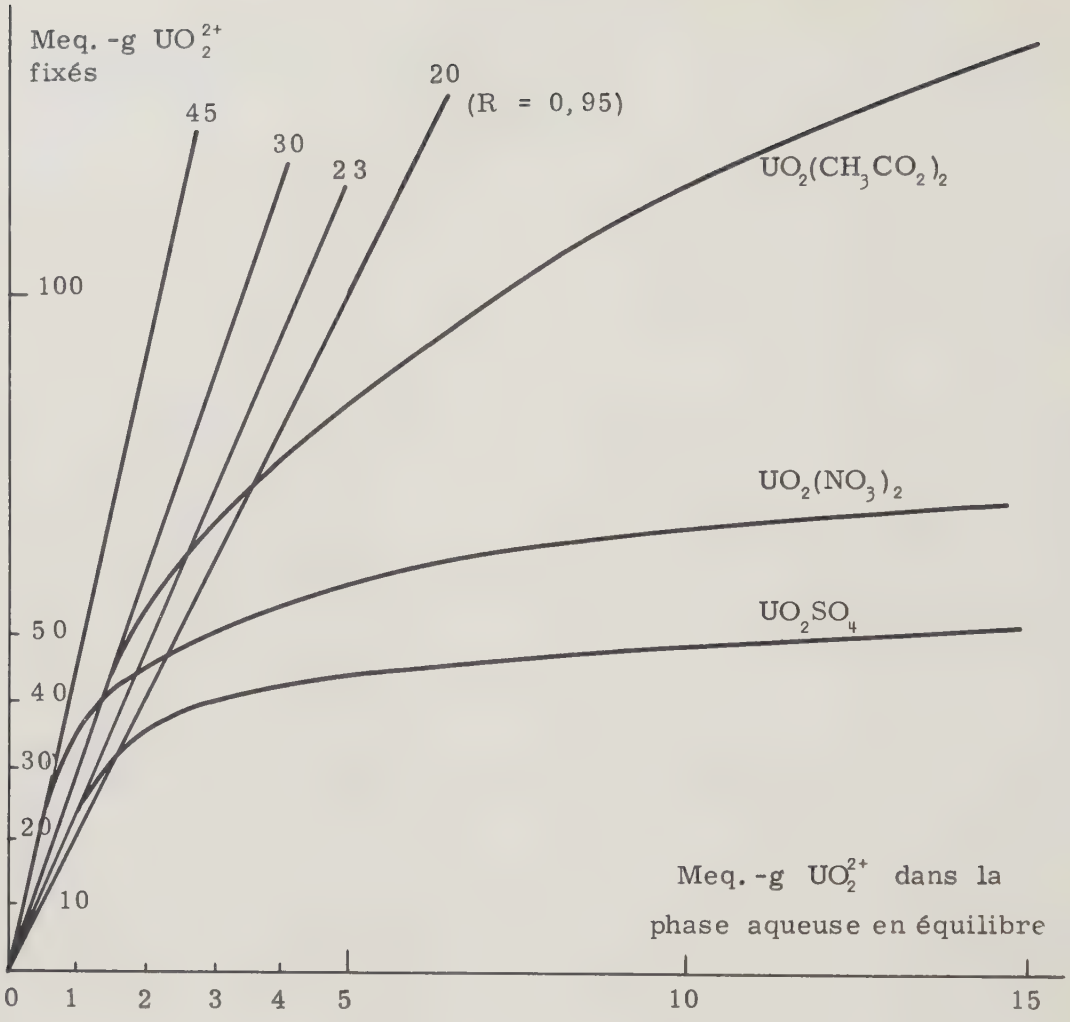

Figure n° V 3 - Isothermes de fixation du sulfate, du nitrate et de l'acétate d'uranyle par H(Hm). Résultats pour 100 g H(Hm) séchés à 55° C. Valeur des pentes à l'origine.

	acétate	nitrate	sulfate
pente p	30	45	23
R	0,97	0,98	0,96

La droite de pente p = 20 détermine sur nos trois courbes des arcs pour lesquels R est plus grand que 0,95. Les limites supérieures de ces arcs indiquent, pour l'extraction de UO_2^{2+} par H(Hm) avec un rendement supérieur à 0,95, les quantités fixées : soit 70 meq.-g UO_2^{2+} pour 100 g H(Hm) avec l'acétate d'uranyle, 45 avec le nitrate et 35 avec le sulfate.

Les isothermes d'adsorption (Fig. n° V 2 et formules expérimentales), donnent les valeurs de la concentration des solutions en équilibre avec les humates de cette composition ; il est alors possible de calculer le "facteur d'enrichissement" de SZALAY [86], c'est-à-dire le rapport des quantités d'uranium contenues dans 1 g d'humate et dans 1 cm³ de solution en équilibre, donc $\frac{N}{C}$.

	acétate	nitrate	sulfate
composition de l'humate en meq.-g UO_2^{2+} par g H(Hm) = N	0,70	0,45	0,35
concentration de la solution en équilibre en meq.-g UO_2^{2+} par cm^3	$2,5.10^{-4}$	10^{-4}	$1,4.10^{-4}$
facteur d'enrichissement	2.800	4.500	2.500

SZALAY [86], après ses expériences de fixation de $UO_2(NO_3)_2$ sur la tourbe, (le mode opératoire diffère du nôtre par l'absence de lavages de la phase solide, lui laissant ainsi l'excès de UO_2^{2+} adsorbé mécaniquement), mesure un facteur d'enrichissement de 10.000 à l'origine soit $\frac{N_o}{c_o} = 10^4$.

En considérant les formules mathématiques de nos isothermes, le calcul donne une valeur infinie à l'origine. Cela vient de la différence formelle des équations employées : avec l'équation de SZALAY, $N = \frac{N\infty\, ac}{1+ac}$, pour c voisin de 0, $\left(\frac{dN}{dc}\right)_o = \frac{N_o}{c_o} = N\infty\, a$ = constante ; avec notre formule :

$$\vartheta = \frac{N}{N\infty} = (1+K^{-1}c^{-0,5})^{-1}, \quad \text{l'expression} \left(\frac{dN}{dc}\right) = \frac{1}{c.P(c)}$$

(P(c) = polynôme en c) devient infinie pour c = 0.

IV - PROPRIETES DES HUMATES D'URANYLE

a) Ces humates ont l'aspect de poudre gris-noir.

b) La densité, déterminée à l'aide de liqueurs denses, atteint, pour une teneur de l'humate de 320 meq.-g UO_2^{2+} pour 100 g H(Hm), la valeur 1,90 à 2,00.

c) Les humates d'uranyle sont insolubles dans l'eau.

Par agitations répétées avec de l'eau distillée, ils cèdent à la solution un ou deux centièmes de l'uranium qu'ils contiennent. Il doit s'agir d'une hydrolyse très limitée.

d) Les combinaisons humiques de l'uranium sont vraiment des composés organiques d'uranyle : l'analyse minéralogique et les spectres de diffraction aux rayons X effectués au Laboratoire et par le Service de Minéralogie du C.E.A. sur des échantillons d'humate d'uranyle n'indiquent aucune forme minéralogique connue de l'uranium.

e) La fixation de l'uranium étant réversible, les humates d'uranyle échangent leur métal contre des ions H^+ lorsqu'ils sont agités avec des solutions assez concentrées d'acides forts. Ainsi trois agitations successives avec H_2SO_4 1/10, HCl 1/5 ou HNO_3 1/5 déplacent totalement l'uranyle fixé sur l'humate. L'échange de l'uranyle contre un cation est également possible, à condition que la solution métallique présente contienne un anion permettant la solubilisation de UO_2^{2+}.

Par agitation des humates d'uranyle avec une solution aqueuse de $Ca(CH_3CO_2)_2$ à 150 g/l, la moitié de l'uranium environ passe en solution, et le reste demeure insoluble. Le pH de la solution de $Ca(CH_3CO_2)_2$ est 8 et, même si UO_2^{2+} est déplacé en totalité par l'excès de Ca^{2+}, sa solubilité est limitée à ce pH et il ne peut se retrouver en totalité dans la phase aqueuse.

f) Le chauffage des humates d'uranyle à 300°C à l'air pendant quatre heures, ou à 250°C en tube scellé pendant cinq jours, les transforme, par suite de l'action réductrice de la matière organique sur l'uranyle à ces températures. Il doit se former une certaine quantité d'oxydes d'uranium dont la composition est voisine de celle de UO_2.

Ceci se traduit par le changement de couleur du produit, devenu gris-verdâtre, et par la diminution de la facilité d'échange de l'uranium du produit.

L'agitation des humates d'uranyle chauffés, avec la solution de $Ca(CH_3CO_2)_2$, mobilise environ 4 % de l'uranium contenu (au lieu de 50 % avant chauffage) ; sous l'action de H_2SO_4 1/10, 35 % du métal se dissout, (le déplacement était total avec un humate d'uranyle non chauffé).

Une destruction oxydante du résidu, après action de H_2SO_4 1/10, permet de dissoudre l'uranium restant dans le produit.

B - HUMATES BIMETALLIQUES RENFERMANT DE L'URANIUM ET UN AUTRE CATION

I - FORMATION

Ces humates pourraient se préparer grâce à une substitution partielle de l'uranyle par un autre cation, à partir des humates d'uranyle que nous venons de décrire (§ A.).

Mais cette méthode nous semble très éloignée des processus naturels donnant naissance à des humates bimétalliques contenant de l'uranium, car ce dernier métal est certainement moins fréquent que la plupart des cations alcalins ou alcalino-terreux.

En nous plaçant d'un point de vue géochimique, nous pensons que la fixation de UO_2^{2+} transporté en solution, par le matériel humique rencontré dans la nature, à savoir les acides humiques libres et surtout les humates saturés à divers degrés par les cations les plus courants du sol, doit être le phénomène le plus fréquent.

Nous avons étudié tout particulièrement l'action, sur les acides humiques et les humates, des solutions uranifères à réaction à peu près neutre (pH voisin de 7), c'est-à-dire les solutions des complexes uranylcarbonates (page 18 et suivantes).

Leurs formules correspondent aux anions :

$$[UO_2(CO_3)_2]^{2-} \qquad \text{et} \qquad [UO_2(CO_3)_3]^{4-},$$

le premier saturé par le cation Na^+, l'autre par Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} ou Ca^{2+}.

Nous utilisons deux modes de préparation :

1.1/ Action des solutions d'uranylcarbonates métalliques sur les acides humiques.

L'anion est décomposé par H(Hm) avec dégagement de CO_2 et mise en solution de UO_2^{2+} qui est fixé par $(Hm)^-$ en même temps que le cation métallique.

Les réactions sont les suivantes :

$$Me_4[UO_2(CO_3)_3] \overset{\text{solution}}{\rightleftharpoons} [UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 4\ Me^+$$

$$[UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 6\ H^+ \rightleftharpoons 3\ CO_2 + 3\ H_2O + UO_2^{2+}$$

$$H(Hm) + UO_2^{2+} + Me^+ \rightleftharpoons [Me_{2-2a}\ (UO_2)_a]_x [H_{1-x}(Hm)]_2$$

Cette dernière formule, correspondant à l'humate bimétallique obtenu, indique selon la valeur de x que la saturation de H(Hm) est plus ou moins complète (la somme des meq.-g métalliques fixés vaut au plus 400 meq.-g pour 100 g H(Hm)) ; les ions Me^+ et UO_2^{2+} sont en proportion variable selon la valeur de a.

Tout se passe comme si la solution d'uranylcarbonate métallique contenait les deux carbonates dissous UO_2CO_3 et Me_2CO_3, que H(Hm) décomposerait pour former les humates correspondants. L'effet moyen de ces deux réactions fournit l'humate définitif.

Nous avons vérifié que le dégagement de CO_2 correspond bien à 1 mole CO_2 pour 2 meq.-g métallique fixés en humate : l'anion carbonique est entièrement décomposé. La composition des humates ainsi préparés est indiquée dans le tableau n° V 2 page

Les humates bimétalliques ont partiellement les propriétés des deux humates monométalliques correspondants. En particulier, les humates d'uranyle et de métaux alcalins sont solubles. Pour obtenir ces humates sous forme insoluble, nous employons l'action des uranylcarbonates alcalins sur l'acide humique traité par le méthanal. La réaction est du même type que celle que nous rapportons ci-dessus, seul le substrat humique est modifié.

Les composés de H(Hm) avec UO_2^{2+} et Mg^{2+} sont insolubles.

1.2/ Action des uranylcarbonates sur les humates métalliques

Pour obtenir dans ces conditions un humate bimétallique, nous employons un humate saturé par le même cation Me^+ que celui qui est introduit dans l'uranylcarbonate.

Cela simplifie l'étude de la fixation de UO_2^{2+}, puisqu'alors le cation Me^+ n'a plus à se fixer. La réaction se résume alors en une substitution de Me^+ par UO_2^{2+}.

Les cations uranyle sont formés par la dissociation du complexe anionique :

$$[UO_2(CO_3)_3]^{4-} \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 3\ CO_3^{2-} \qquad K = 2.10^{-18}$$

Les ions uranyle sont éliminés ensuite de la phase soluble par fixation en humate, après avoir déplacé le cation Me^+ sur l'anion humique. La concentration en UO_2^{2+} libre n'atteignant cependant pas une grande valeur dans les solutions aqueuses d'uranylcarbonates, la fixation est par conséquent assez difficile. (Voir tableau n° V 2).

Puisque les humates alcalins et uranifères sont solubles, nous employons les humates alcalins insolubles préparés avec H(Hmf) (page) pour séparer correctement la phase organo-métallique et la phase soluble.

II - COMPOSITION DES HUMATES BIMETALLIQUES OBTENUS

Le tableau V 2 (page) donne les réactifs utilisés, les produits obtenus et leurs teneurs en métaux.

a	b	c	d	e	f	g	h
H(Hmf)	$Li_4[UO_2(CO_3)_3]$	8,6	Li^+	245	45	200	5,35
id	$Na_2[UO_2(CO_3)_2]$	6,2	Na^+	215	120	95	14,3
id	$Na_4[UO_2(CO_3)_3]$	9,2	Na^+	240	80	160	9,5
id	$K_4[UO_2(CO_3)_3]$	8,8	K^+	250	40	210	4,75
H(Hm)	$Mg_2[UO_2(CO_3)_3]$	8,4	Mg^{2+}	400°	110-150°	240°	13-18°
Li(Hmf)	$Li_4[UO_2(CO_3)_3]$	8,6	Li^+	170	45	125	5,35
Na(Hmf)	$Na_2[UO_2(CO_3)_2]$	6,2	Na^+	400	215	185	25,5
id	$Na_4[UO_2(CO_3)_3]$	9,2	Na^+	270	55	215	6,55
K (Hmf)	$K_4[UO_2(CO_3)_3]$	8,8	K^+	265	40	225	4,75
$Mg(Hm)_2$	$Mg_2[UO_2(CO_3)_3]$	8,5	Mg^{2+}	400	130	270	15,5
$Ca(Hm)_2$	$Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$	7,5	Ca^{2+}	400	140	260	16,6

Tableau V 2 :

Formation d'humates bimétalliques (composition limite).

Réactifs :

colonne a : substance humique ;
colonne b : uranylcarbonate employé ;
colonne c : pH de la solution d'uranylcarbonate 0,05 M ;

Composition de l'humate obtenu :

colonne d : métal contenu dans l'humate en plus de UO_2^{2+} ;
colonne e : teneur en cations totaux, en meq.-g ;
colonne f : teneur en uranyle, en meq.-g ;
colonne g : teneur en autre métal, en meq.-g ;
colonne h : teneur en uranium, en gramme.

pour 100 g H(Hm) séchés à 55 °C

° Ces valeurs correspondent à un humate formé par agitation de H(Hm) avec $Mg_2[UO_2(CO_3)_3]$, à raison de 0,5 mole environ pour 100 g de H(Hm). Mais avec des quantités plus grandes que celle-là, la composition limite obtenue est plus faible.

- La décomposition des uranylcarbonates par H(Hm) ou H(Hmf) fournit ainsi des humates bimétalliques à saturation partielle : 55 centièmes de la capacité cationique totale sont occupés par les cations ; l'uranyle représente environ un quart de ceux-ci, alors que le rapport de l'uranyle au métal l'accompagnant dans les uranyltricarbonates est de $\frac{1}{2}$, exprimé en meq.-g.

L'uranyldicarbonate de sodium se distingue : il donne un humate où le rapport UO_2^{2+}/Na^+ est voisin de 1 comme dans la formule $Na_2[UO_2(CO_3)_2]$.

Deux remarques permettent d'expliquer ce résultat :

+ L'anion $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ est moins stable que $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ ($K = 4.10^{-14}$ contre $K = 2.10^{-18}$) et il doit être décomposé beaucoup plus facilement.

+ il y a un meq.-g Na^+ pour un meq.-g de UO_2^{2+} dans l'uranyldicarbonate et deux pour un dans les uranyltricarbonates.

- D'une façon générale, on peut classer les réactions d'échange uranylcarbonates-humates en deux groupes : avec les uranyltricarbonates alcalins, les humates bimétalliques obtenus sont voisins des composés formés par action de H(Hmf). Tous se passe comme si les humates étaient d'abord décomposés et que H(Hmf) libéré réagisse ensuite sur les solutions présentes.

Au contraire, les uranyltricarbonates de Mg^{2+} et Ca^{2+} semblent donner lieu à un simple échange du cation fixé sur l'humate avec UO_2^{2+}.

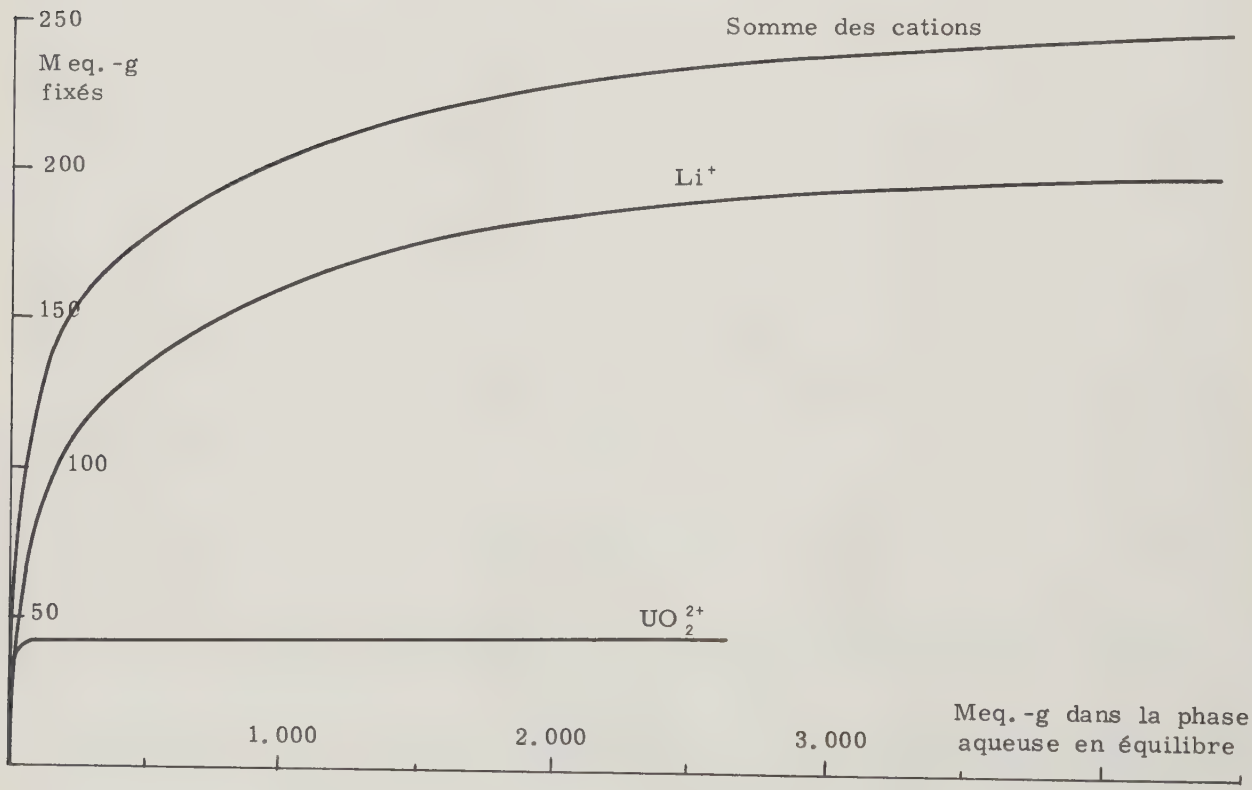

Figure n° V 4 - Fixation de $Li_4[UO_2(CO_3)_3]$ par H(Hmf) . Résultats pour 100 g H(Hmf) séchés à 55° C.

III - ETUDE DU MECANISME DE LA FIXATION PAR H(Hm) et H(Hmf)

Nous étudions ce mécanisme par la méthode décrite à propos de la fixation de l'uranyle seul sur H(Hm) (page) en offrant des quantités croissantes d'uranylcarbonate au même poids d'H(Hm). Les graphiques rapportant les quantités de cations fixés (uranyle, métal l'accompagnant et somme des cations) en fonction des quantités de cations dissous dans la phase aqueuse en équilibre, montrent trois aspects différents de la fixation cationique.

- Fixation "régulière" et très rapide, analogue au type décrit par SZALAY [86] et par nous (page et suivantes) pour l'uranium seul, le taux de métal fixé atteignant rapidement la limite.

C'est le cas pour $Li_4[UO_2(CO_3)_3]$, $Na_2[UO_2(CO_3)_2]$, $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$, figure V 4 - page

- Fixation identique au cas précédent pour les petites concentrations ; puis, pour les fortes concentrations en uranylcarbonates, la teneur en uranyle diminue jusqu'à la valeur limite au profit de la teneur du métal, pendant que la somme des cations fixés reste pratiquement inchangée. Nous obtenons ce résultat avec $K_4[UO_2(CO_3)_3]$, figure V 5 - ci-dessous.

- Fixation de même type que précédemment avec les petites concentrations, qui atteint ensuite des valeurs maximales supérieures à celles de la fixation "régulière" ; puis aux concentrations élevées, on constate une diminution de la fixation de l'uranyle et du métal (et donc de la somme des cations) jusqu'à des valeurs limites conformes à celles obtenues lorsque la fixation est continuellement croissante. $Mg_2[UO_2(CO_3)_3]$ fournit ainsi des "humates maxima" contenant 110 à 150 meq.-g de UO_2^{2+} et 240 meq.-g de Mg^{2+} pour 100 g H(Hm) et des "humates limite" avec 65 et 165 meq.-g de ces cations seulement. Figure n° V 6 - page .

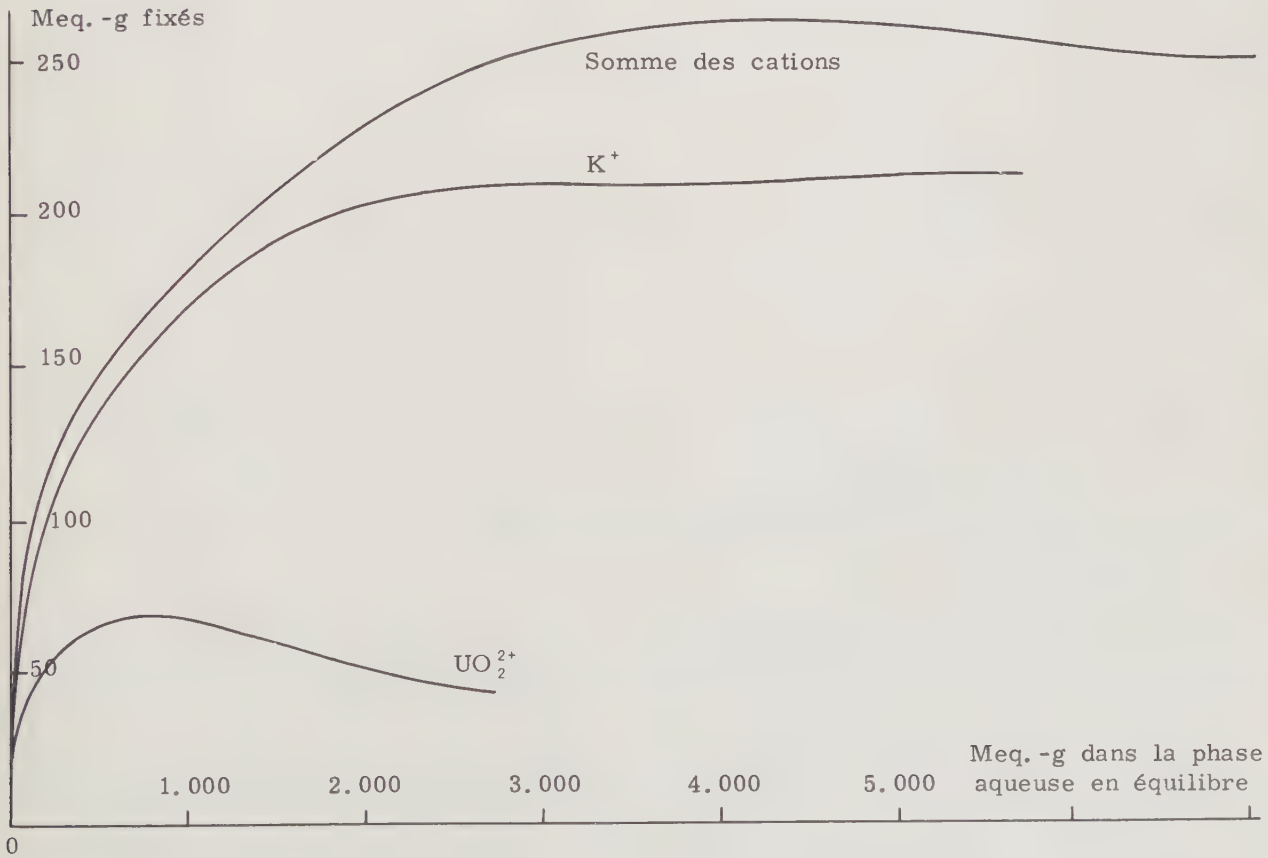

Figure n° V 5 - Fixation de $K_4[UO_2(CO_3)_3]$ par H(Hmf). Résultats pour 100 g H(Hmf) séchés à 55° C.

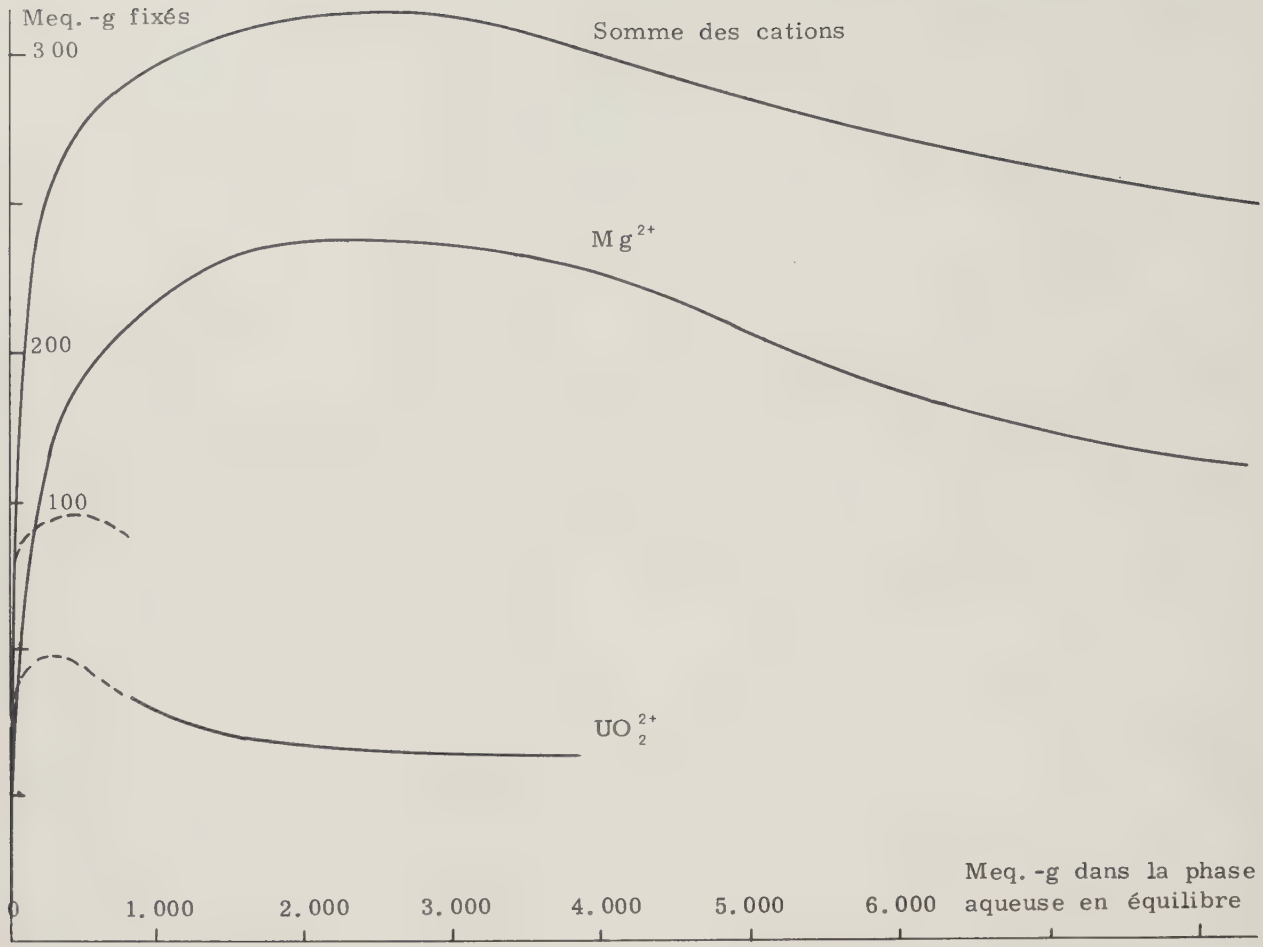

Figure n° V 6 - Fixation de $Mg_2[UO_2(CO_3)_3]$ par H(Hm). Résultats pour 100 g H(Hm) séchés à 55° C.

Nous résumons et tentons d'expliquer ces trois modes de fixation grâce aux considérations suivantes :

a) l'équilibre de H(Hm) et H(Hmf) avec de fortes concentrations d'uranylcarbonates correspond à des humates saturés à 55 % de leur capacité totale.

Les conditions de cet équilibre dépendent de la stabilité des anions complexes uranylcarbonates en solution aqueuse.

b) Le métal alcalin se fixe aisément sur H(Hmf) ; Li^+ se fixe mieux que Na^+. Il faudrait s'attendre à ce que K^+ se fixe moins bien que Na^+, mais il semble que K^+ concurrence UO_2^{2+} et la fixation, aussi grande que celle de Li^+, se fait aux dépens de celle de UO_2^{2+}. Le remplacement serait facilité par la similitude de taille des ions, K^+ et UO_2^{2+} [56].

c) Avec $Mg_2[UO_2(CO_3)_3]$, les deux cations divalents Mg^{2+} et UO^{2+}, se fixent tous les deux selon le même processus, certainement plus aisé que celui présidant à la fixation de cation monovalent [94].

Avec des concentrations moyennes en uranylcarbonates, l'humate obtenu est saturé. Mais l'équilibre entre l'humate ainsi formé et la solution concentrée de $Mg_2[UO_2(CO_3)_3]$ est déplacé, parce que l'excès de l'anion stable $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ produit une désorption qui donne en définitive un "humate limite" saturé à 55 % environ (Figure V 6).

IV - ETUDE DU MECANISME DE LA FIXATION PAR REACTION D'ECHANGE ENTRE LES URANYLCARBONATES ET LES HUMATES RENFERMANT LES MEMES CATIONS

L'étude de la fixation de $Li_4[UO_2(CO_3)_3]$, $K_4[UO_2(CO_3)_3]$ et $Mg_2[UO_2(CO_3)_3]$ sur les humates correspondants montre que UO_2^{2+} est fixé régulièrement, selon une courbe constamment croissante, atteignant une valeur limite constante à l'équilibre avec des concentrations élevées d'uranylcarbonate. La figure n° V 7 ci-dessous représente la teneur de la phase humique en cations, lors de la réaction entre $Li_4[UO_2(CO_3)_3]$ et Li(Hmf).

La teneur de l'humate en lithium décroît rapidement jusqu'à atteindre la valeur limite indiquée dans le tableau n° V 2 page , tandis que l'uranyle se fixe rapidement.

Avec $Mg(Hm)_2$ (figure n° V 8 - page), il y a initialement une désorption rapide de Mg^{2+}, tandis que UO^{2+} se fixe. Puis l'ion Mg^{2+} se fixe de nouveau et atteint la valeur limite de 265 meq.-g Mg^{2+} pour 100 g H(Hm).

Nous pensons que dans la réaction : 2 H(Hm) + x Mg^{2+} = $Mg_x[H_{1-x}(Hm)]_2$ + 2 x H^+, il est nécessaire d'employer une concentration assez élevée de Mg^{2+} pour obtenir une saturation complète de H(Hm) par Mg^{2+}, (x=1). Cette fois encore, il nous semble que tout se passe comme si l'uranylcarbonate décomposait initialement l'humate métallique, puis que les deux ions se fixent progressivement sur les sites adsorbants libres du substrat humique.

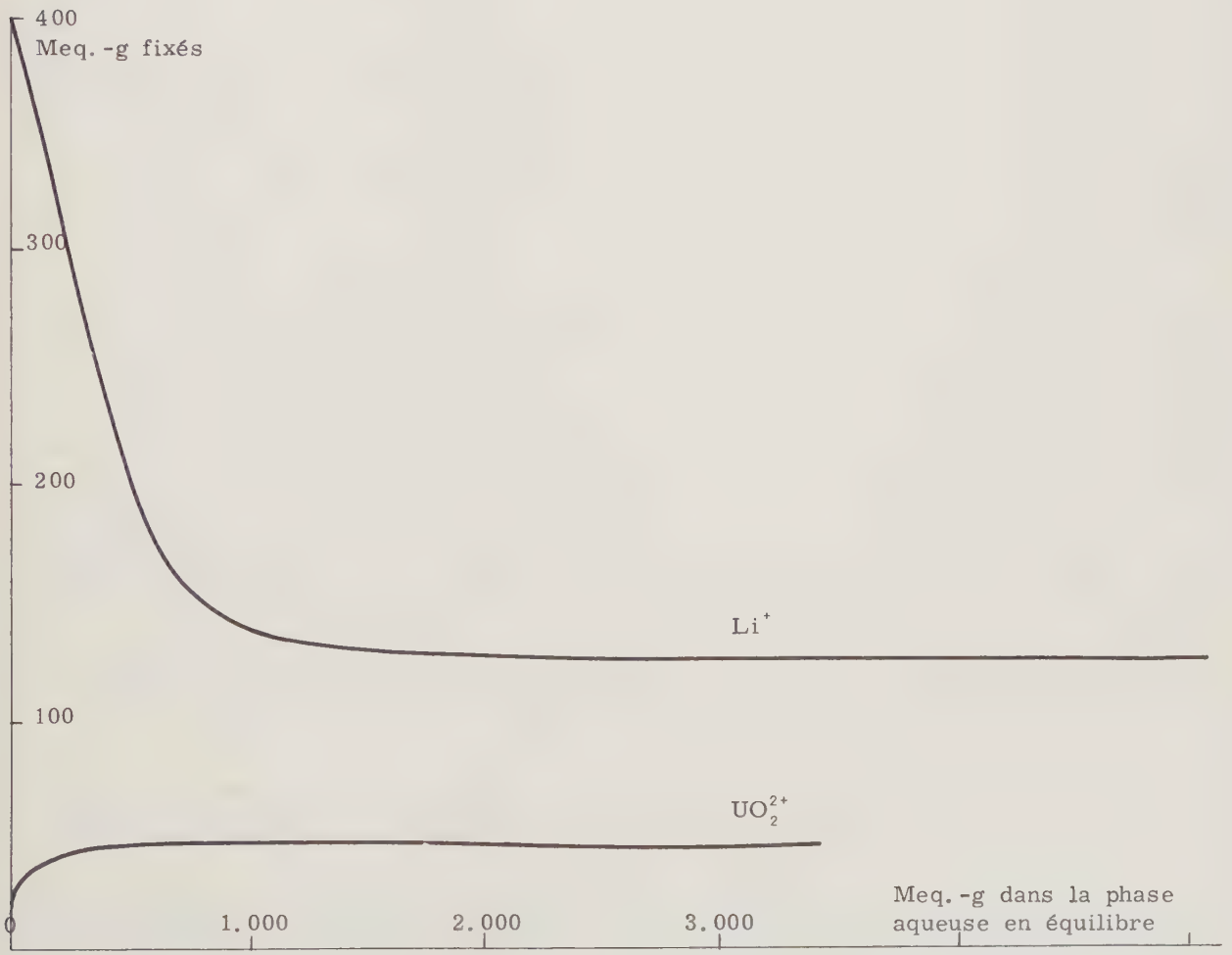

Figure n° V 7 - Fixation de $Li_4[UO_2(CO_3)_3]$ par Li (Hmf. Résultats pour 100 g H(Hmf) séchés à 55° C.

En conclusion, nous avons fait agir sur nos acides humiques et leurs sels (humates), des uranylcarbonates de Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+}.

Nous observons dans tous les cas une fixation de l'uranyle et du cation qui l'accompagne dans le complexe. La réaction diffère quelque peu suivant la taille, la nature, et la valence de ce dernier. L'uranyle peut se fixer à raison de 45 à 215 meq.-g pour 100 g d'acides humiques, la fixation de l'autre cation atteint en général une valeur plus élevée, égale ou supérieure à 200 meq.-g pour 100 g.

Ces expériences ont pour but d'étudier le mode de fixation de l'uranium par les substances humiques dans le milieu naturel, où l'uranium circulant se trouve très probablement sous forme d'uranylcarbonates métalliques. Nos résultats montrent que la fixation de l'uranyle a lieu dans tous les cas, mais que le cation qui l'accompagne joue un rôle déterminant dans cette fixation.

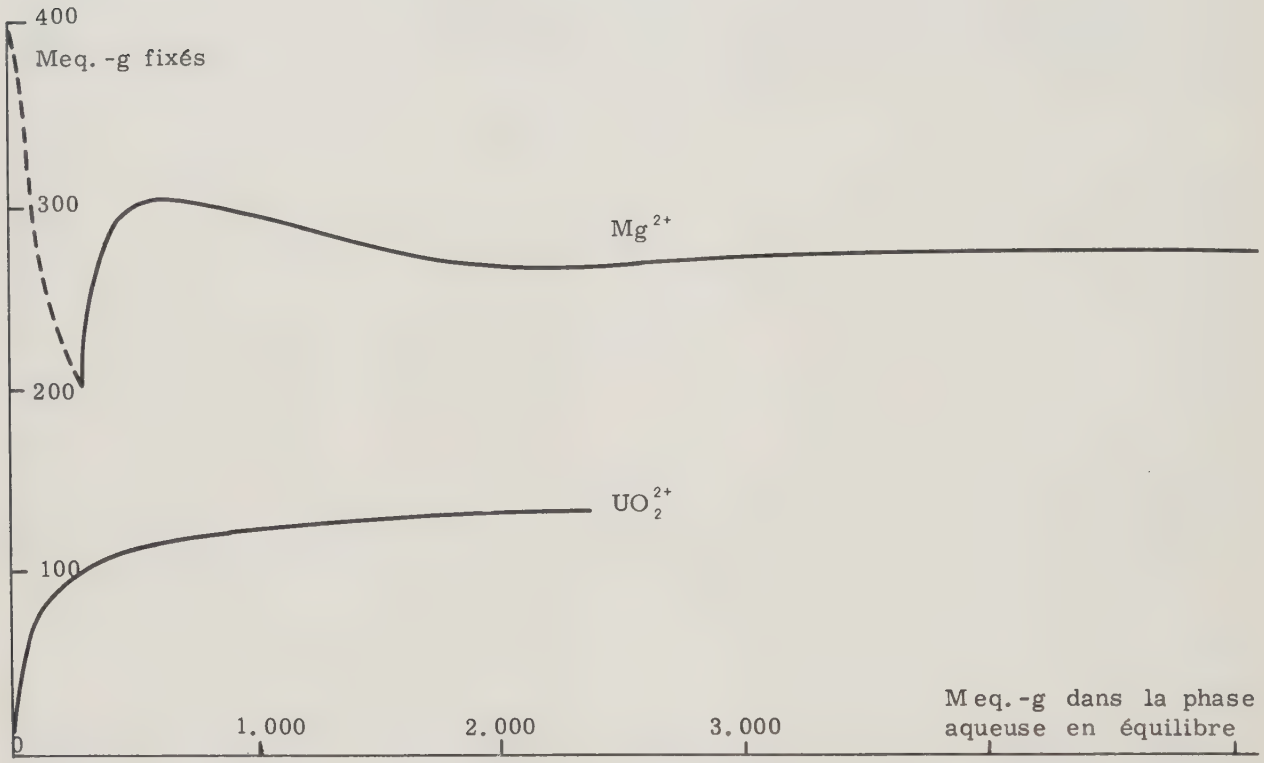

Figure n° V 8 - Fixation de $Mg_2[UO_2(CO_3)_3]$ par Mg(Hm). Résultats pour 100 g H(Hm) séchés à 55° C.

C - ESSAI DE FIXATION D'URANIUM TETRAVALENT PAR LES SUBSTANCES HUMIQUES

La forme soluble de U^{4+} que nous préparons le plus facilement est une solution de $U(SO_4)_2$; nous réduisons UO_2SO_4 par l'oxyde d'éthyle (page) puis nous neutralisons partiellement l'acidité du milieu par addition de soude jusqu'à atteindre pH = 2. A ce pH, la solution est encore stable ; l'hydrolyse de U^{4+} ne se manifeste pas.

Afin d'étudier la fixation de U^{4+} sur l'acide humique, et pour diminuer le nombre de manipulations qui pouvaient entraîner la réoxydation du cation, nous adoptons un mode opératoire simpli-

fié : au lieu de la méthode des trois agitations et lavages (page) nous mélangeons un poids de H(Hm) et la quantité voulue de solution de $U(SO_4)_2$ et agitons l'ensemble sous atmosphère d'azote pendant trois heures. Après centrifugation et décantation du liquide, le culot est lavé une seule fois sous atmosphère d'azote avec de l'eau distillée fraîchement bouillie. Cette eau de lavage, séparée du précipité par centrifugation, est jointe au premier liquide et nous dosons aussitôt U^{4+}, et l'uranium total formé des ions U^{4+} et UO_2^{2+}, ce dernier provenant de l'oxydation de U^{4+}. La teneur en U total dépasse toujours celle en U^{4+} ; malgré nos soins, nous n'avons pu éviter ce phénomène.

Les culots d'humates d'uranium, après séparation des eaux de lavages, sont aussitôt traités par H_2SO_4 1/10 en deux agitations de 10 minutes sous atmosphère d'azote, afin de solubiliser l'uranium. Dans les liquides de désorption, nous dosons également U^{4+} et U total. Là encore, la quantité d'uranium total dépasse celle de U^{4+} et d'une manière plus considérable que dans les liquides excédentaires de l'agitation initiale. L'oxydation de U^{4+} en UO_2^{2+} est donc rapide au contact des substances humiques. Celles-ci ne présentent ainsi aucun pouvoir réducteur capable de maintenir l'uranium sous forme tétravalente.

Résultats :

Nous sommes parvenus à fixer au maximum 90 meq.-g U^{4+}, soit 5,40 g d'uranium pour 100 g H(Hm) séchés à 55°C, à pH = 2. L'humate obtenu, insoluble, contient aussi une partie d'uranium hexavalent correspondant à 20 meq.-g UO_2^{2+}, soit 1,2 g d'uranium pour 100 g H(Hm).

L'humate d'U^{4+} ainsi préparé ne peut être considéré comme une forme stable, puisque nous avons chaque fois constaté que U^{4+} s'oxydait rapidement en U^{6+}, même à l'état adsorbé par H(Hm).

CHAPITRE III

COMPOSÉS HUMIQUES SOLUBLES D'URANIUM

Les propriétés des humates métalliques décrites dans la troisième partie, de même que nos résultats rapportés dans les premier et deuxième chapitres de la quatrième partie, donnent à penser que la présence simultanée, en solution, de substances humiques et d'uranium hexavalent implique l'existence dans la même phase aqueuse, de cations alcalins propres à solubiliser les acides humiques.

Les expériences de formation de tels composés solubles organo-uranifères, peuvent être effectuées en faisant réagir des corps susceptibles de fournir les ions UO_2^{2+}, Na^+ (ou un autre métal alcalin) et $(Hm)^-$ nécessaires à la formation de la combinaison cherchée. Mais les autres ions solubles dans l'eau introduits dans la réaction compliquent notre étude, car il est bien évident qu'il n'est pas possible de séparer dans la solution finale les composés obtenus sans les modifier, puisque leur nature dépend alors de l'équilibre global des ions présents.

Nous avons cherché à éliminer cette complication en faisant réagir Na(Hm) ou $UO_2(Hm)_2$: ces humates apportent d'un seul coup deux des réactifs utiles.

Nous décrivons deux types d'expériences permettant d'obtenir des phases liquides contenant de l'uranium et des substances humiques. Nous discutons ensuite les résultats.

I-ACTION D'UNE SOLUTION D'HUMATE DE SODIUM SUR DES PRODUITS URANIFERES INSOLUBLES

Nous agitons, en atmosphère d'azote pendant six heures, 1 g d'oxyde uranique UO_3 avec 40 cm³ de solution aqueuse de Na(Hm) à 10 g/l. D'autre part nous préparons un témoin en agitant le même poids de UO_3 avec 40 cm³ d'eau distillée. Les mélanges sont centrifugés, les culots sont lavés une fois à l'eau distillée, et les liquides de lavage joints aux parties liquides précédemment décantées. Nous faisons ces mêmes essais avec de la pechblende pulvérisée passant au tamis n° 200.

Le tableau indique les résultats obtenus.

	UO_3		pechblende	
U dissous	Na(Hm) 1 %	eau	Na(Hm) 1 %	eau
en at.-g par l de solution	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	8.10^{-4}	10^{-3}
en g/l	0,600	0,600	0,190	0,240

Nous voyons donc que la présence d'humate de sodium ne favorise pas la solubilisation d'oxydes d'uranium tels que UO_3 ou la pechblende.

II - ACTION D'UNE SOLUTION D'HUMATE DE SODIUM SUR L'HUMATE D'URANYLE

Des volumes égaux (25 cm³) de solution aqueuse d'humate de sodium à 24 g/l réagissent sur des quantités croissantes de 0,05 à 2,2 g, d'humate d'uranyle à 115 meq.-g UO_2^{2+} pour 100 g H(Hm). Le mode opératoire est celui décrit dans l'expérience précédente. Les phases liquides obtenues,

brun-noir, sont stables dans le temps ; aucune précipitation n'a lieu au bout de plusieurs mois de conservation.

La composition et le pH de ces phases liquides sont indiquées dans le tableau n° VI 1 (page) en fonction des produits de départ (la quantité initiale d'humate de sodium est fixée à 25 cm³ de solution à 24 g/l, soit 0,6 g de Na(Hm), 2,20 meq.-g de Na^+ et 0,55 g de matières humiques $(Hm)^-$ dissoutes, soit encore 88 meq.-g de Na^+ et 22 g de $(Hm)^-$ par litre de solution d'humate de sodium).

III - DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS

Dans la première expérience, nous constatons que la solubilisation des oxydes d'uranium par emploi de solutions d'humates de sodium ou d'eau distillée dépend seulement de la nature de l'oxyde. La dissociation de celui-ci est très faible.

Avec UO_3, la forme dissoute correspond sans doute à la formation d'un hydroxyde d'uranyle peu soluble dans l'eau ; aussi l'eau enlève-t-elle peu d'uranium aux oxydes. Na(Hm) pourrait donner lieu à un échange de Na^+ contre UO_2^{2+} dissous ; mais il est probable que les ions UO_2^{2+} sont rapidement précipités sous forme d'uranate de sodium insoluble.

Lors du lessivage de la pechblende, les oxydes présents correspondent à UO_2 et UO_3 mélangés ou combinés ; les hydroxydes de U^{4+} sont quasi insolubles et ne comptent pratiquement pas devant ceux de U^{6+}. La proportion d'ions U^{6+} étant plus faible que dans UO_3, la quantité d'uranium soluble est plus faible avec la pechblende qu'avec UO_3.

De toute façon, l'humate de sodium ne permet pas une augmentation de la solubilité de ces oxydes.

Au contraire, l'apport d'uranyle sous une forme ionisée, fixée sur un support humique, permet la formation facile de composés d'uranyle solubles.

La deuxième expérience fournit des solutions brun-noir plus concentrées en uranium que la première série d'essais. En se rappelant la stabilité des humates d'uranyle vis à vis de l'eau, à laquelle ils cèdent moins de deux centièmes de l'uranium contenu (page), il est évident que le processus de solubilisation rencontré ici ne dépend pas de la simple hydrolyse des combinaisons uranifères. La présence de faibles quantités d'anions carboniques, que nous n'avons pu éviter malgré les précautions opératoires décrites, ne semble pas non plus rendre compte de l'obtention des solutions uranifères : il faudrait en effet supposer, aux pH mesurés, la formation d'uranylcarbonate $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ ou $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$; or la teneur en UO_2^{2+} croissant, celle de CO_3^{2-} est à peu près invariable et ne suffirait plus, dès l'essai n° 3, à complexer tout l'uranium présent.

Il reste donc à penser que les ions Na^+ et UO_2^{2+} s'échangent partiellement entre les phases humiques ; à l'équilibre, la phase liquide renferme une forme humique soluble, du sodium et de l'uranyle ; son pH varie à peu près linéairement avec $\log \frac{Na^+}{UO_2^{2+}}$.

Le rapport $\frac{Na^+}{UO_2^{2+}}$ de cette phase dépend de la valeur du même rapport au moment initial, mais la liaison entre ces conditions initiales et la composition finale n'est pas claire. Nous notons que Na^+ est plus abondant que UO_2^{2+} dans la phase liquide.

La phase humique solide en équilibre avec cette solution contient le reste de UO_2^{2+} non dissous et Na^+ qui vient le remplacer partiellement. Dans les essais n° 1 et 2, où tout l'uranium est solubilisé, la partie solide est nulle.

Bien que la capacité d'échange cationique caractérise un adsorbant solide, cette notion étendue au cas de la phase liquide présente indique une capacité apparente décroissant de 590 à 480 meq.-g pour 100 g de substance humique dissoute, lorsqu'en même temps la teneur en Na^+ décroît et que celle en UO_2^{2+} augmente.

Cette diminution de capacité prouve encore que UO_2^{2+} dissous est lié à la matière organique : la solution obtenue n'est pas un mélange d'humate de sodium et d'uranylcarbonate de sodium, car alors la capacité apparente devrait croître avec la teneur en UO_2^{2+}.

Tableau VI 1 :

Action de solutions de Na(Hm) sur $UO_2(Hm)_2$

Colonne a : numéro de l'essai
colonne b : poids de $UO_2(Hm)_2$ mis en expérience
colonne c : valeur initiale du rapport Na^+/UO_2^{2+} en meq.-g/meq.-g

Caractères des phases liquides obtenues :

colonne d : pH
colonne e : teneur en Na^+ en meq.-g
colonne f : teneur en UO_2^{2+} en meq.-g
colonne g : teneur en U^o en gramme
(colonnes e, f, g : par litre de solution)
colonne h : valeur du rapport Na^+/UO_2^{2+} en meq.-g/meq.-g
colonne i : teneur en CO_3^{2-} en ion-g
colonne j : teneur en $(Hm)^-$ en gramme
(colonnes i, j : par litre de solution)
colonne k : pourcentage d'uranium solubilisé

a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
1	0,025	88	10,35	88	1,2	0,14	73	-	16,2	100
2	0,05	44	9,8	87	2	0,24	43,5	5	15,2	100
3	0,1	22	9,75	81	3	0,36	27	4	15,2	75
4	0,2	11	9,35	78,5	3,5	0,42	22,5	3,5	15,4	45
5	0,3	7,3	8,90	73,5	5,5	0,66	13,4	3,5	15,8	45
6	0,4	5,5	8,90	69,5	7	0,835	9,9	-	15,8	44
7	0,5	4,4	8,65	68	9	1,07	7,55	7	15,8	45
8	0,65	3,4	8,30	63	11,4	1,35	5,5	-	16	44
9	0,80	2,75	8,10	63	10,8	1,29	5,8	6	15,4	34
10	1,50	1,47	7,0	62	18,5	2,20	3,35	-	16	31
11	2,20	1	6,70	60,5	24,5	2,92	2,47	2	17,5	28
12	1(*)	0,53	6,60	40	29	3,45	1,38	8	9,2	23
13	1(*)	0,53	6,60	41	21	2,50	1,95	-	9,9	16,7

(*) L'humate d'uranyle des essais 12 et 13 contenait 320 meq.-g/100 g

IV - NATURE DE LA COMBINAISON URANO-HUMIQUE SOLUBLE

En l'absence d'autres anions, la matière humique accompagnant Na^+ et UO_2^{2+} dans les solutions obtenues joue le rôle d'anion, au moins partiellement. En effet, les relations des trois constituants de la solution doivent être de 2 types :

- liaison directe de "l'anion" humique $(Hm)^-$ avec les cations ;
- liaison avec formation de complexes moléculaires.

Les combinaisons obtenues seraient donc :

- un humate double de Na^+ et de UO_2^{2+} avec l'anion $(Hm)^-$ de capacité variable suffisante : $(Na, UO_2)(Hm)_2$.

- ou un humate de Na^+ contenant tout le sodium et complexant l'hydroxyde d'uranyle à la manière du complexe moléculaire formé par $UO_2(NO_3)_2$ et le tributylphosphate [38]. La représentation serait $[(UO_2(OH)_2)_m\ p(Hm)Na]$ soluble.

- ou enfin un humate de sodium (contenant une partie de Na^+ en teneur légèrement supérieure à la capacité d'échange) adsorbant en surface des particules d'uranates de sodium et maintenant ainsi en suspension stable l'uranium présent.

Les deux derniers types de combinaisons peuvent aussi expliquer la nature des produits obtenus dans la première expérience ; comme nous l'avons vu alors, l'eau ou Na(Hm) présentent le même pouvoir dissolvant.

La deuxième expérience fournit au contraire des solutions de plus en plus riches en uranium lorsque le contenu en Na^+ diminue et les teneurs en uranium atteignent des valeurs de 3 g par litre, supérieures aux teneurs obtenues par simple lessivage.

Ceci nous incite à penser que les combinaisons solubles formées par action de Na(Hm) sur $UO_2(Hm)_2$ seraient des humates de Na^+ et de UO_2^{2+}, selon notre première hypothèse.

V - PROPRIETES DES SOLUTIONS URANO-HUMIQUES

En plus des caractères déjà indiqués, l'étude de la stabilité de ces phases liquides vis à vis de divers réactifs apporte des renseignements intéressant le comportement géochimique de cette forme d'uranium dissous.

Les essais sont effectués sur une solution ayant un pH de 6,60 et contenant 8 meq.-g UO_2^{2+}, 15,5 meq.-g Na^+ et 6,35 g $(Hm)^-$ par litre (cette solution est obtenue par dilution de la phase liquide de l'essai n° 13 - tableau VI 1).

Un volume connu de solution urano-humique est agité pendant deux heures, sous azote, avec le réactif choisi, puis le mélange centrifugé fournit une phase liquide et en général un résidu solide, dans lesquels UO_2^{2+} est dosé.

Les résultats sont consignés dans le tableau VI 2 (page), avec le réactif étudié (l'élément précipitant recherché est souligné dans la formule), sa forme d'emploi (solution, suspension ou solide), le rapport de l'élément précipitant à l'uranium dissous au départ (exprimé en rapport d'at.-g, lorsque le réactif est employé en solution), les phases obtenues et la répartition de U entre celles-ci (en pourcentage).

Les résultats peuvent être groupés de la façon suivante :

- parmi les réactifs minéraux, les cations plurivalents, à l'exception de UO_2^{2+}, ont une action précipitante plus grande lorsque le sel employé est plus soluble. Mais la présence d'anions carboniques vient empêcher cette action.

Les métaux trivalents semblent particulièrement actifs, du fait de leur valence et aussi de la nature colloïdale facilement floculable de leurs suspensions aux pH employés.

L'anion phosphorique semble sans action.

- Les réactifs organiques, acides humiques et humates divers, forment trois groupes, avec une action précipitante décroissant dans la série H(Hm), $Me^{II}(Hm)_2$, $Me^{III}(Hm)_3$.

H(Hm) flocule la solution par adsorption des cations sur de nombreux sites non saturés. Les humates alcalino-terreux donnent lieu à pH = 6,60 à un échange partiel de cations, provoquant ainsi, comme les solutions minérales, la précipitation de la solution urano-humique. De même pour les humates de Fe^{3+} et de Al^{3+}, mais à un degré bien moindre parce que le pH = 6,60 limite la mise en solution de ces cations.

Conclusion :

Nous avons réussi à obtenir une forme soluble de l'uranium en présence de cations Na^+ et d'acides humiques constituant les seuls anions présents dans la solution aqueuse.

Ces phases liquides sont parfaitement stables ; elles contiennent jusqu'à 3 g d'uranium par litre.

Leur stabilité est altérée par l'addition de cations divalents ou trivalents ; par contre, les anions phosphate et les sels courants d'uranyle sont sans action sur ces solutions.

Tableau VI 2 :

Action de divers réactifs sur une solution urano-humique.

Réactif *	présentation	$\frac{Me}{U}$	phases obtenues	Uranium soluble	Uranium précipité
$\underline{Ca}(CH_3CO_2)_2$	solution	2,3	liquide	33	70
$\underline{Ca}(HCO_3)_2$	solution	2,3	brun	73	27
$\underline{CaCO_3}$	solide	-	et	88	12
$\underline{BaSO_4}$	solide	-	solide	86	14
$\underline{UO_2}(CH_3CO_2)_2$	solution	0,57	liquide brun	98	2
$Na_4[\underline{UO_2}(CO_3)_3]$	solution	6,25	liquide brun	100	0
$\underline{Mg_2}[\underline{UO_2}(CO_3)_3]$	solution	11	liquide brun	100	0
$\underline{Ca_2}[\underline{UO_2}(CO_3)_3]$	solution	2,3	liquide brun	100	0
$\underline{Al}(OH)_3$	suspension	-	liq. incolore + sol.	25	75
$\underline{Fe_2}(HPO_4)_3$	suspension	-	liq. brun + solide	28	72
$\underline{FePO_4}$	suspension	-	liq. incolore + sol.	5	95
$Na_2\underline{HPO_4}$	solution	2,3	liq. brun + solide	90	10
$\underline{H}(Hm)$	solide	-	liq. brun + solide	36	64
$\underline{Mg}(Hm)_2$	solide	-	liq. brun + solide	54	46
$\underline{Ca}(Hm)_2$	solide	-	liq. brun + solide	61	39
$\underline{Ba}(Hm)_2$	solide	-	liq. brun + solide	55	45
$\underline{Al}(Hm)_3$	solide	-	liq. brun + solide	83	17
$\underline{Fe}(Hm)_3$	solide	-	liq. brun + solide	84	16

Si le produit étudié est solide ou en suspension, les quantités mises en oeuvre sont toujours largement calculées pour précipiter tout au moins en théorie tout l'uranium si celui-ci était seul en solution aqueuse.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les minerais uranifères peuvent être classés en minerais primaires type pechblende, minéraux secondaires tels que l'autunite et minerais à "uranium dispersé".

De nombreux gisements renferment des matériaux de ce troisième groupe. Ces derniers contiennent des produits organiques et de l'uranium sous une forme non minéralogique ; ils constituent des réserves appréciables de métal. Le rôle de la matière organique du sol, l'"humus", semble prépondérant dans le mécanisme présidant à leur formation.

L'humus des sols comprend plusieurs fractions, parmi lesquelles les acides humiques présentent des propriétés d'échange déjà bien connues. Ils réagissent en particulier avec de nombreux cations pour former des humates métalliques.

Nous nous sommes proposé d'étudier les réactions des acides humiques et de divers humates avec les sels d'uranyle. Notre travail s'inscrit dans un cadre géochimique précis, en vue d'étudier les conditions de fixation de l'uranium par ces substances organiques et aussi de prouver l'existence de phases uranifères solubles en présence de matières humiques.

I - Après un rappel des principales propriétés chimiques de l'uranium et la description des sels et des complexes de l'uranium tétravalent et hexavalent que nous avons utilisés, la première partie de notre thèse relate le comportement de l'uranium dans le cycle des processus géochimiques superficiels. Elle montre l'importance des formes solubles de l'uranium hexavalent : les sulfate et nitrate se rencontrent de manière très localisée dans la nature ; la diffusion des complexes uranylcarbonates semble au contraire très grande. Les processus de précipitation de composés uranifères par action d'agents physiques ou chimiques minéraux sur ces uranylcarbonates sont assez bien connus. Mais l'action de l'humus est encore peu claire ; on ne sait s'il s'agit d'une fixation de cation UO_2^{2+} ou d'anions complexes uranifères, à la surface des composés humiques échangeurs d'ions.

II - La deuxième partie de notre travail traite des méthodes de dosage que nous utilisons. Elles ont été choisies et adaptées pour rendre l'analyse de nos produits commode et rapide.

III - Dans la troisième partie, l'étude bibliographique des acides humiques nous permet de dégager, parmi les nombreuses données accumulées par les auteurs, les propriétés les plus caractéristiques de ces substances. Il subsiste néanmoins une imprécision notable, car les auteurs sont dans l'impossibilité d'attribuer aux acides humiques une formule définie.

Les extractions de ces substances étant faites à partir de sources variées (sols, tourbes, charbons, etc.), par des méthodes très diverses, leur définition étant loin d'être univoque, il est fatal que les résultats des diverses études ne puissent s'harmoniser pour contribuer à une connaissance précise des acides humiques.

Il nous a donc paru préférable de nous contenter de les caractériser par quelques propriétés communes à tous les échantillons et les considérer comme "une entité composite" sans formule chimique définie [58].

IV - Notre travail expérimental sur les acides humiques est exposé dans la quatrième partie de cette thèse.

4.1/ Dans le premier chapitre nous définissons notre matériau de départ, une tourbe acide des Vosges.

L'extraction des acides humiques à partir de cette tourbe est effectuée grâce à plusieurs traitements ammoniacaux, précédés d'un lavage à l'acide chlorhydrique afin d'éliminer les cations adsorbés par la tourbe. Ce même acide sert finalement à précipiter les acides humiques, que nous désignons par le symbole H(Hm), à partir de la solution ammoniacale obtenue. H(Hm) est purifié par électrodialyse, séché et pulvérisé.

Nous indiquons ensuite les analyses centésimales, et le comportement du produit sous l'influence de la chaleur. La capacité d'échange cationique déterminée par la méthode de HISSINK (adaptée par GLAESER et BLOCH à la montmorillonite) a une valeur de 400 ± 50 meq.-g pour 100 g H(Hm) séchés à 55°C. Nous avons ensuite préparé plusieurs sels de ces acides humiques en les faisant réagir sur divers réactifs salins. Ces sels sont appelés "humates". Ceux de Li^+, Na^+ et K^+ sont solubles.

Un traitement préalable de H(Hm) par le méthanal en solution diluée pendant plusieurs jours à 55°C, transforme notre matériau, sans doute par multiplication de la taille des molécules, de telle façon que les "acides humiques formolés" ou H(Hmf) forment des humates insolubles avec les ions alcalins. La capacité d'échange cationique de H(Hmf) est très légèrement supérieure à celle de H(Hm).

Les cations plurivalents Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} se combinent aussi à H(Hm) pour donner des humates tous insolubles. Nous avons préparé ces composés soit par neutralisation de H(Hm) par la base correspondante, soit par action de H(Hm) sur une solution saline ou encore par échange cationique entre Na(Hm) et le sel métallique approprié. Selon le mode de préparation les humates métalliques contiennent des quantités de métal variables. Exprimées en meq.-g de métal pour 100 g d'H(Hm) séchés à 55°C, elles sont égales ou inférieures à 400 meq.-g et correspondent à des combinaisons où le radical humique anionique est plus ou moins saturé par le cation présent.

Les essais de fixation d'anions sur nos acides humiques ont toujours été négatifs. H(Hm) fonctionne seulement comme échangeur cationique grâce aux H^+ des fonctions acides de la molécule (groupes carboxyliques et hydroxyliques).

4.2/ Le deuxième chapitre de cette quatrième partie étudie la fixation de l'ion uranyle sur H(Hm) avec formation de composés insolubles. Les humates d'uranyle obtenus par action du sulfate, du nitrate et de l'acétate d'uranyle diffèrent entre eux par la quantité maximale de UO_2^{2+} que H(Hm) fixe à partir de ces diverses solutions, à savoir 80, 150 et 320 meq.-g UO_2^{2+}, (soit 9,5, 18 et 38 g d'uranium métal), pour 100 g H(Hm) séchés à 55°C avec le sulfate, le nitrate et l'acétate. Le mécanisme de fixation semble, pour les deux derniers sels, assez bien représenter l'adsorption isotherme décrite par LANGMUIR ; ceci se vérifie particulièrement en étudiant la fixation de quantités croissantes d'uranium. Il reste bien entendu des réserves à faire en ce qui concerne l'application à l'action de solutions aqueuses sur H(Hm), d'une théorie développée à propos de l'adsorption de molécules gazeuses sur un adsorbant solide.

De toute façon, nous pouvons définir un rendement extractif de H(Hm) aux basses concentrations d'uranium, ou encore la quantité d'uranium extrait de solutions uranifères par H(Hm) avec un rendement meilleur que 95 % : cette quantité correspond à 70 meq.-g UO_2^{2+} fixés par 100 g H(Hm) avec l'acétate d'uranyle à pH = 4, 45 avec le nitrate à pH = 1,5 à 2, 35 avec le sulfate à pH = 3 à 4. Le "facteur d'enrichissement" cité par SZALAY, et qui se définit comme le rapport des quantités d'uranium contenu dans 1 g d'humate d'uranyle à la quantité contenue dans 1 cm^3 de la solution en équilibre avec l'humate, vaut dans l'ordre 2.800, 4.500 et 2.500 pour l'acétate, le nitrate et le sulfate d'uranyle aux mêmes pH.

Nous avons également préparé des humates bimétalliques par action des uranyldicarbonates $Me_2[UO_2(CO_3)_2]$ ou des uranyltricarbonates $Me_4[UO_2(CO_3)_3]$ avec Me = Li^+, Na^+, K^+ ou 2Me = Mg^{2+}, Ca^{2+}, sur H(Hm), H(Hmf) ou les humates de sodium. Les produits de l'action d'uranylcarbonates alcalins sur H(Hm) sont partiellement solubles ; lorsque nous employons H(Hmf), ils sont insolubles. Avec les uranylcarbonates de magnésium ou de calcium, H(Hm) donne des composés insolubles.

Les deux ions adsorbés saturent en partie l'anion $(Hm)^-$: environ 55 % de la capacité totale de fixation, soit 220 meq.-g pour 100 g H(Hm) sont occupés ; UO_2^{2+} représente à peu près un quart de la somme des cations fixés dans les humates formés avec les uranyltricarbonates. Avec $Na_2[UO_2(CO_3)_2]$, UO_2^{2+} et Na^+ se partagent par moitié l'occupation des sites adsorbants des acides humiques.

En faisant réagir les uranylcarbonates métalliques sur les humates saturés par le même métal que celui contenu dans l'uranylcarbonate, nous observons un échange partiel de UO_2^{2+} et du cation dans le cas de Mg^{2+} et Ca^{2+} : les humates doubles obtenus contiennent cette fois 400 meq.-g de cation pour 100 g de H(Hm) dont 130 à 140 meq.-g d'uranyle. Il en est de même avec $Na_2[UO_2(CO_3)_2]$ et Na(Hmf). Au contraire les uranyltricarbonates alcalins réagissent avec les humates alcalins insolubles tels que Na(Hmf) en formant des humates doubles de composition voisine de celle des produits obtenus en traitant l'acide humique formolé H(Hmf) par le même uranylcarbonate.

Le mécanisme de fixation de l'uranyle offert en quantités croissantes à partir de ces solutions d'uranylcarbonates est voisin du processus de fixation de l'uranyle lorsque celui-ci est adsorbé seul par le matériau humique.

Nous avons enfin effectué quelques essais de fixation d'uranium tétravalent ; les conditions opératoires imposées par l'acidité nécessaire à la mise en solution des sels de U^{4+} semblent à priori peu favorables à une fixation importante menant à une saturation totale des H(Hm) ; de plus, malgré les soins apportés à l'expérimentation, (essais effectués sous atmosphère d'azote) nous n'avons pu empêcher une réoxydation partielle de U^{4+} en UO_2^{2+}. Nous observons ainsi une fixation simultanée des deux cations. Les humates obtenus sont insolubles ; la fixation maximale à pH = 2 de 90 meq.-g U^{4+} pour 100 g H(Hm) séchés à 55°C, correspond à une fixation importante.

4.3/ Dans le troisième chapitre de la quatrième partie de notre travail, nous avons cherché à préparer des formes solubles de combinaisons humiques uranifères.

L'action d'une solution de Na(Hm) sur UO_3 ou la pechblende ne met en évidence aucun pouvoir dissolvant caractéristique de la solution humique, les poids d'uranium dissous sont faibles et identiques à ceux obtenus par dissolution par de l'eau distillée.

Par contre, lorsque nous mélangeons des solutions de Na(Hm) et des quantités croissantes de $UO_2(Hm)_2$, nous obtenons une phase liquide et une phase solide. La solution contient Na^+, UO_2^{2+} et $(Hm)^-$, et aucun autre anion, en particulier pas d'anion carbonique. Ce radical (Hm) représente pour nous l'anion accompagnant les deux cations dans une combinaison vraiment soluble et stable. Le pH de la solution varie de 10 à 6,5 selon les teneurs en UO_2^{2+} et en Na^+ ; celles-ci varient en sens inverse, mais la teneur en Na (en meq.-g par litre) est toujours au moins égale à celle de UO_2^{2+}. Il nous semble donc que l'uranium peut être dissous par les substances humiques solubles, à condition qu'il soit lui-même préalablement ionisé et fixé sur l'acide humique.

La stabilité de ces solutions est compromise par addition de divers réactifs. Les cations plurivalents en solution précipitent efficacement à la fois $(Hm)^-$ et UO_2^{2+} ; de même les suspensions d'alumine ou de phosphates de fer ; de même aussi H(Hm) employé en excès qui agit sans doute comme adsorbant. Les humates métalliques ont une action variable : les humates alcalins sont inopérants, les humates de métaux divalents plus actifs que ceux de métaux trivalents.

La conclusion de ce dernier chapitre peut servir également de conclusion à l'ensemble de notre travail. Nous avons préparé des formes urano-humiques solubles et stables dans un domaine de pH s'étendant de 6,5 à 10. Mais l'action de divers réactifs, en particulier des acides humiques ou des humates de métaux divalents (alcalino-terreux et Mg^{2+}) ou trivalents (Fe^{3+} ou Al^{3+}), permet la précipitation de composés humiques uranifères insolubles. Sans supposer que ces processus expliquent le comportement géochimique de l'uranium lié à la matière organique dans les terrains superficiels, nous pensons cependant avoir ainsi contribué à l'étude de ce phénomène, en montrant la possibilité de transport et de fixation de l'uranium par les acides humiques du sol.

BIBLIOGRAPHIE

ABREVIATIONS UTILISEES

Bull. Sign. : Bulletin signalétique publié par le C.N.R.S.
Chem. Abstr. : Chemical Abstracts.

Les abréviations des périodiques sont celles employées dans le Bulletin signalétique du C.N.R.S.

[1] - ATKINSON (H.J.), TURNER (R.C.) - Soil colloïds. II Separation by peptization - Soil Sci., U.S.A. (1944), *57*, 233.

[2] - AUSTERWEIL (G.V.) - L'échange d'ions et les échangeurs - Paris, Gauthier-Villars, 1955.

[3] - AXELROD (J.M.), GRIMALDI (F.S.), MILTON (C.), MURATA (K.J.) - The uranium minerals from the Hillside mine, Yavapai County, Arizona - Amer. Mineralogist (1951), t. *36*, n° 1 - 2, 1 - 22.

[4] - BACHELET (M.), CHEYLAN (E.), DOUIS (M.), GOULETTE (J.C.) - Préparation et propriétés des uranylcarbonates. 1ère note : uranylcarbonates de sodium - Bull. Soc. chim., Fr. (1952), n° 1, 55 - 60.

[5] - BACHELET (M.), CHEYLAN (E.), DOUIS (M.), GOULETTE (J.C.) - Id. 2ème note : uranylcarbonates alcalino-terreux - In ibid. (1952), n° 5, 565 - 9.

[6] - BACHELET (M.), CHEYLAN (E.), DOUIS (M.), GOULETTE (J.C.) - Id. 3ème note : uranylcarbonates alcalins - In ibid. (1954), n° 2, 173 - 9.

[7] - BATURO (V.A.), RAKOVSKIJ (V.E.) - En russe : Chimie des plantes productrices de tourbe. Hydrolyse et libération d'acides humiques ; 1ère communication - Akad. Nauk belorussk. S.S.R. Trudy Inst. Torfa (1957), *6*, 38 - 51.

[8] - BEL'KEVICH (P.I.), CHISTOVA (L.R.) - En russe : Les échanges ioniques dans la tourbe. Echanges cationiques ; 1ère communication - Akad. Nauk belorussk. S.S.R., Trudy Inst. Torfa (1957), *6*, 130 - 41.

[9] - BERTHELOT (Ch.) - Les matières humiques de la tourbe. Détermination de la teneur en eau de la tourbe - Chim. et Industrie, Fr. (1942), *47*, n° 5, 536 - 8.

[10] - BLANQUET (P.) - Dosage colorimétrique de l'uranium par le dibenzoylméthane - Anal. chim. Acta, Pays-Bas (1957), *16*, n° 1, 44 - 56.

[11] - BLOCH (J.M.) - Sur quelques propriétés chimiques et physiques de la montmorillonite - Thèse Sc. Nancy, 1950.

[12] - BURRIEL-MARTI (F.), RAMIREZ-MUNOZ (J.) - Flame photometry - Amsterdam ; London ; New-York ; Princeton, Elsevier publishing Company, 1957.

[13] - CHAMBIONNAT (A.) - Préparation et propriétés des uranyltricarbonates de calcium et de magnésium - C.R. Acad. Sci., Fr. (1960), *251*, n° 21, 2377 - 9.

[14] - CHARLOT (G.) - Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale : 4e ed. Paris, Masson et Cie, 1961.

[15] - CHERVET (J.), COULOMB (R.) - Comportement géochimique de l'uranium dans le cycle d'altération - 2ème Conférence sur l'utilisation pacifique de l'Energie Atomique, Genève, 1958, 15/P/1250.

[16] - CORDEBARD (H.), LOUIS (L.) - Submicrodosage de l'arsenic en solution - Ann. Chim. analyt., Fr. (1945), t. *27*, n° 11, 204 - 8.

[17] - COULOMB (R.) - Contribution à la géochimie de l'uranium dans les granites intrusifs - Thèse Sc. Paris, 1959.

[18] - DENIGES (G.), CHELLE (L.), LABAT (A.) - Précis de chimie analytique, t. II - Paris, Maloine, 1930.

[19] - DUCHAUFOUR (Ph.) - Pédologie, applications forestières et agricoles - Nancy, Ecole Nationale Supérieure des Eaux et Forêts, 1956.

[19 bis] - DUCHAUFOUR (Ph.) - Précis de Pédologie, Paris, Masson, 1960.

[20] - DUCHAUFOUR (Ph.) - Pédologie, tableaux - Nancy, Ecole Nationale Supérieure des Eaux et Forêts, 1956.

[21] - DUVAL (Cl.) - Traité de microanalyse minérale, t.I - Paris, Presses Scientifiques Internationales, 1955.

[22] - DUVAL (Cl.) - Traité de microanalyse minérale, t.II - Paris, Presses Scientifiques Internationales, 1955.

[23] - FLAIG (W.) - Zur Bildungsmöglichkeit von Huminsäuren aus Lignin - Holzforschung (1955), *9*, 1 - 4.

[24] - FLAIG (W.) - Ueber die biochemische Bildung von Humusstoffen aus Lignin - Proceed. of the 4th Intern. Congr. Biochem., Vienne (1958), *2*, 227.

[25] - FLASCHKA (H.), AMIN (A.M.), HOLASEK (A.) - Eine neue Methode zur massanalytischen Bestimmung von Kalium nach Fällung als Kaliumtetraphenylborat - Z. (Fresenius') anal. Chem., Dtsch. (1953), *138*, 241.

[26] - FLORENCE (G.) - Précis de chimie biologique et médicale - Paris, Maloine, 1944.

[27] - FRITZ (J.S.), RICHARD (M.J.) - Colorimetric uranium determination with arsenazo - Anal. chim. Acta, Pays-Bas (1959) *20*, n° 2, 164 - 71.

[28] - FUJII (S.) - En japonais : Spectre d'absorption infra-rouge de l'acide humique et de son produit par traitement par les alcalis - J. Fuel Soc. Jap. (1959), *38*, n° 4, 267 - 73.

[29] - GANZ (E.) - Contribution à l'étude de la structure des acides humiques naturels - Thèse Sc. Paris, 1944.

[30] - GILLAM (W.S.) - A study on the chemical nature of humic acid - Soil Sci., U.S.A. (1940), *49*, n° 6, 433 - 53.

[31] - GILLET (A.) - Die Entwicklung der Humine aus verholzter Materie von der Zellulose zum Anthrazit - Brennst.-Chem., Dtsch. (1955), *36*, n° 7 - 8, 103 - 20.

[32] - GLAESER (R.) - Détermination de la capacité d'échange de base dans la montmorillonite - C.R. Acad. Sci., Fr. (1946), t. *222*, 1179 - 81.

[33] - HEINRICH (E.Wm.) - Mineralogy and geology of radioactive raw materials - New-York ; Toronto ; London, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 1958.

[34] - HUCK (G.) - Herstellung und Eigenschaften von regenerierten Huminsäuren aus Steinkohlen - Brennst. -Chem., Dtsch. (1957) *38*, n° 21, 347 - In Bull. Sign., 19-48833.

[35] - JACQUIN (F.) - Etude chromatographique de plusieurs types d'humus - C.R. Acad. Sci., Fr. (1960), *250*, n° 10, 1892.

[36] - JECZALIK (A.) - En polonais : Caractéristique de la substance organique et sa combinaison avec l'uranium des roches - Przegl. geol., Polska (1959), *7*, n° 10, 457 - 63.

[37] - KASATOCHKIN (V.I.), KONONOVA (M.M.), ZIL'BERBRAND (O.I.) - En russe : Spectres d'absorption infra-rouges des matières humiques du sol - Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. (1958), *119*, n° 4, 785 - 8 - In Bull. Sign., 20 - 4.478.

[38] - KATZ (J.J.), SEABORG (G.T.) - The chemistry of the actinide elements - London, Methuen & Co, Ltd, 1957.

[39] - KAURICHEV (I.S.), FEDOROV (E.A.), SCHNABEL (I.A.) - En russe : Séparation des acides humiques au moyen de la méthode de l'électrophorèse continue sur papier - Pochvovedenie, S.S.S.R. (1960), A10, 31 - 6.

[40] - KLAPPER (H.), OBENAUS (R.), SCHMIDT (K.H.) - Das Vorkommen von Huminsäuren in Oberflächenwässern und eine Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung - Wasserwirtsch-Wassertech. Dtsch. (1960), *10*, n° 8, 367 - 70 - Bull. Sign., 22 - 7 - 5.970.

[41] - KONONOVA (M.M.) - En russe : L'humus des principaux types de sols en U.R.S.S. ; nature et formation - Pochvovedenie, S.S.S.R. (1956), n° 3, 18 - 30 - In Chem. Abstr., *50*, 17.278 b.

[42] - KONONOVA (M.M.), BELTSCHIKOWA (N.P.) - Humus der Böden der U.D.S.S.R. Seine Natur und Rolle in Bodenbildungsprozessen. In : "6ème Congr. internation. Sci. sol. II Paris, 1956," 24, 5 x 15,5, 557 - 65.

[43] - KUKHARENKO (T.A.) - En russe : Détermination des acides humiques des combustibles minéraux solides - Khim. i Tekhnol. Topliva (1956), n°5, 32 - 43 - In Chem. Abstr., *50*, 15.045 i.

[44] - LARINA (N.K.), KASATOCHKIN (V.I.) - En russe : Echange ionique et structure des acides humiques - Pochvovedenie, S.S.S.R. (1957), n° 9, 28 - 32.

[45] - LATTIMER (W.M.) - Oxidation potentials ; 2nd ed. New-York, Prentice Hall Inc., 1952.

[46] - LYSIJ (I.), ZAREMBO (J.E.) - Rapid quantitative determination of sulfur in organic compounds - Anal. Chem., U.S.A. (1958), *30*, n° 3, 428 - 30.

[47] - McCLAINE (L.A.), BULLWINKEL (E.P.), HUGGINS (J.C.) - The carbonate chemistry of uranium : theory and applications - Paper P/525 - Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva (1955), *8*, 26 - 37.

[48] - MANSKAIA (S.M.), DROZDOVA (T.V.), EMELIANOVA (M.P.) - En russe : Fixation de l'uranium par les acides humiques et les mélanoïdines - Geokhimija, S.S.S.R. (1956, n° 4, 10 - 23.

[49] - MANSKAIA (S.M.), DROZDOVA (T.V.), EMELIANOVA (M.P.) - En russe : Fixation du cuivre par différentes formes de composés organiques naturels - Pochvovedenie, S.S.S.R. (1958) *6*, 41 - 8

[50] - MERCK (E.), Ag. Darmstadt - Méthodes d'analyses complexométriques par les Titriplex.

[51] - NATANSON (E.M.), NEKRJACH (E.F.), KOZACHEK (N.N.) - En russe : Effet du chlorure de sodium sur la peptisation des matières humiques dans la tourbe et le charbon brun - Zh. priklad. Khim., S.S.S.R. (1956), *29*, n° 6, 914 - 8 - In Chem. Abstr., *50*, 14.155 d.

[52] - NAUMOV (G.B.) - En russe : Contribution à la question de la forme carbonatée de transport de l'uranium dans les solutions hydrothermales - Geokhimija, S.S.S.R. (1959), n° 1, 6 - 19.

[53] - OKUDA (A.), HORI (S.) - En japonais : Fractionnement des acides humiques par la méthode de Simon - J. Sci. Soil Manure, Jap. (1955), *26*, 201 - 3 - In Chem. Abstr. *50*, 2.099 f.

[54] - ORLOV (D.S.), NESTERENKO (N.V.) - En russe : Formation des humates de cobalt, nickel, cuivre et zinc - Nauchn. Dokl. vyssh. Shk., biol. Nauki, S.S.S.R. (1960), n° 3, 195 - 8.

[55] - PANDURANGA RAO (V.), GOPALA RAO (G.) - A new volumetric method for the determination of uranium (VI). Photochemical reduction with ether - Z. (Fresenius') anal. Chem., Dtsch. (1958), *160*, n° 3, 190 - 3 ;

[56] - PASCAL (P.) - Nouveau traité de chimie minérale ; t. XV - Paris, Masson et Cie, 1960.

[57] - PHARMACOPEE FRANCAISE - 7ème éd., Paris, 1949.

[58] - POCHON (J.), DE BARJAC (H.) - Traité de microbiologie des sols - Paris, Dunod, 1958.

[59] - POMMER (A.M.) - Reduction of quinquavalent vanadium solutions by wood and lignite - Geochim. cosmochim. Acta, G.B. (1957) *13*, n° 1, 20 - 7.

[60] - POMMER (A.M.), BREGER (I.A.) - Potentiometric titration and equivalent weight of humic acid - Geochim. cosmochim. Acta, G.B. (1960), *20*, n° 1, 30 - 44.

[61] - POMMER (A.M.), BREGER (I.A.) - Equivalent weight of humic acid from peat - Geochim. cosmochim. Acta, G.B. (1960), *20*, n° 1, 45 - 50.

[62] - PONOMAREVA (V.V.) - En russe : Méthode d'étude de la composition de l'humus d'après I.V. Turine - Pochvovedenie, S.S.S.R. (1957), n° 8, 66 - In Bull. Sign., 19 - 58.666.

[63] - RAJALAKSHMI (N.), SIVARAJAN (S.R.), VOLD (N.D.) - The Viscosity of sodium humate solutions from coal - J. Colloïd Soc., U.S.A. (1959), *14*, n° 4, 419 - 29 - In Bull. Sign., 21 - 27.349.

[64] - RANKAMA (K.), SAHAMA (Th. G.) - Geochemistry - The University of Chicago Press, 1950.

[65] - RASIN - STREDEN (R.) - A rapid determination of uranium - Anal. chim. Acta, Pays-Bas (1950), *4*, 94.

[66] - RAUDNITZ (H.) - Occurence of humic acid in leaves - Chem. and Industry, G.B. (1957), n° 51, 1650 - 1 - In Bull. Sign., 19 - 48.813.

[67] - RISI (J.), BRUNETTE (C.E.), SPENCE (D.), GIRARD (H.) - Etude chimique des tourbes du Québec ; I. Tourbière "Clair" Co. Bellechasse - Province Québec, Minist. Min., Serv. Gîtes minér., R.P. (1950), n° 234.

[68] - RISI (J.), BRUNETTE (C.E.), GIRARD (H.) - Etude chimique des tourbes du Québec ; VI. Tourbière Small Tea Field, Co. Huntingdon ; VII. Tourbière Large Tea Field, Co. Huntingdont Province Québec, Minist. Min., Serv. Gîtes minér., R.P. (1954) ; n° 301, 10 - 30.

[69] - ROUBAULT (M.) (sous la direction de) - Les minerais uranifères français et leurs gisements ; t. I : GEFFROY (J.), SARCIA (J.A.) - Les minerais noirs - CHERVET (J.) - Les minéraux secondaires - Paris, Presses Universitaires de France, 1960.

[70] - ROZMEJ (Z.), RYBINSKI (S.), URUSKI (Z.) - En polonais : Etude de la sorption de l'uranium dans les tourbes - Nukleonika, Polska (1960), V, 10, 661 - 70.

[71] - SANDELL (E.B.) - Colorimetric determination of traces of metals - New-York ; Interscience Publishers, 1944 - In : WELCHER (F.J.) - Organic analytical reagents ; vol. II - New-York ; Toronto ; London, D. van Nostrand Co., inc., 1947.

[72] - SANDELL (E.B.) - Colorimetric determination of traces of metals 3rd ed. - New-York, Interscience Publishers, 1959.

[73] - SCHEELE (W.), SCHULZE (W.), SPANDAU (H.) - Ueber Humussäuren. I. - Kolloïd-Z., Dtsch. (1935), *72*, 3, 301 - 13.

[74] - SCHEELE (W.), ROWE (W.) - Ueber Humussäuren. III., Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Humussäuren in Extrakten durch konduktometrische Titration - Kolloïd-Z., Dtsch. (1936), *75*, n° 2, 73 - 9.

[75] - SCHEFFER (F.), ZIECHMANN (W.), SCHLUETER (H.) - Ueber die Sedimentation von Huminsäuren in der Ultrazentrifuge - Kolloid-Z., Dtsch. (1958), *160*, n° 1, 1 - 7.

[76] - SCOTT (T.R.) - The effect of bicarbonate on the colorimetric determination of uranium - Analyst, G.B. (1950), *75*, 100.

[77] - SEDLETZKY (J.), BRUNOWSKY (B.) - Der Aufbau der Huminsäuren und ihre Beziehung zum Lignin und zu Kohlen - Kolloid-Z., Dtsch. (1935), *73*, n° 1, 90 - 1.

[78] - SEN (B.C.) - Studies on the base-exchange capacities of clay-humic acid mixtures - Indian J. app. Chem. (1960), *23*, n° 3, 145 - 9.

[79] - SIDOROV (G.P.), RAFAL'SKIJ (R.P.) - En russe : Synthèse hydrothermale de l'uraninite - Atom. Energ., S.S.S.R. (1957), suppl. n° 6, 83 - 5 - In Bull. Sign., 20 - 72.387.

[80] - SILL (C.W.), PETERSON (H.E.) - Volumetric determination of milligram quantities of uranium - Anal. Chem., U.S.A., (1952), *24*, 7, 1175 - 82.

[81] - SOMMER (G.) - Zur Bestimmung der Huminsäuren in Badetorfen-Z. (Fresenius') anal. Chem., Dtsch. (1960), *176*, n° 5, 347 - 55.

[82] - SRIVASTAVA (S.C.), BERKOWITZ (N.) - "Permissible" molecular structures for humic acids - Fuel, G.B. (1960), *39*, n° 6, 513 - 4.

[83] - STABROVSKY (A.I.) - En russe : Polarographie des composés de l'uranium dans les solutions carbonatées et bicarbonatées. Ondes de réduction des ions carbonatés complexes de l'uranyle - Zh. neorg. Khim., S.S.S.R. (1960), *5*, n° 4, 811 - 20.

[84] - STARIK (I.E.), KOLJADIN (L.B.), NIKOLAEV (D.S.) - En russe ; A propos des conditions d'existence de microquantités d'uranium en solution - Radiokhimija, S.S.S.R., (1959), *1*, n° 3, 317 - 20.

[85] - STEVENSON (F.J.) - Physico-chemical investigations of clay-adsorbed organic colloids - Dissert. Abstr., U.S.A. (1958), *18*, n° 4, 1184 - 7.

[86] - SZALAY (A.) - The role of humus in the geochemical enrichment of U in coal and other bioliths - Acta Phys. Acad. Sci. hungar. (1957), *8*, n° 1 - 2, 25 - 35.

[87] - SZALAY (A.) - The significance of humus in the geochemical enrichment of uranium - 2ème Conf. sur l'utilisation pacif. de l'Energie Atom., Genève, 1958, 15/P/1731.

[88] - TANNO (H.) - Mechanism of thermal decomposition of coal. II. J. Coal Research Inst., Jap. (1952), *3*, 101 - 3.

[89] - TRAPNELL (B.M.W.) - Chemisorption - London, Butterworths Scientific Publications, 1955.

[90] - VINE (J.D.), SWANSON (V.E.), BELL (K.G.) - The role of humic acids in the geochemistry of uranium - 2ème Conf. sur l'utilisation pacif. de l'Energie Atom., Genève, 1958, 15/P/779.

[91] - WELCHER (F.J.) -The analytical uses of ethylenediamine tetra - acetic acid - Princeton (N-J), D. van Nostrand Co., Inc., 1958.

[92] - WELTE (E.), NIEMANN (A.), ZIECHMANN (W.) - Ueber Huminsäuren -Naturwissenschaften, Dtsch. (1954), *41*, 334.

[93] - WIKLANDER (L.) - Saturation of colloids and soils by means of exchange resins - Kgl. Lantbruks - Högskol. Ann. (1951), *18*, 154 - 62.

[94] - WINKLER (R.), LEIBNITZ (E.) - Ueber die Absorption einiger Uranspaltprodukte an Huminsäuren - Kernenergie, Dtsch. (1960), *3*, n° 10, 992 - 8.

[95] - ZEILE (K.) - Zur Kenntnis der Huminsäuren - Kolloid-Z., Dtsch. (1935), *72*, n° 2, 211 - 2.

[96] - ZIECHMANN (W.) - Untersuchungen über die Infrarotspektren von Huminsäuren - Brennst. - Chem., Dtsch. (1958), *39*, n° 23, 353 - 9 - In Bull. Sign., 20 - 65.700.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

Avant-propos

Introduction :

1/ Les gîtes uranifères : minerais noirs, minéraux colorés, minerais à uranium dispersé, formes non minéralogiques 9
2/ Comportement géochimique de l'uranium 9
3/ La matière organique du sol 10
4/ Les acides humiques 10

Objet de la thèse 11
Plan de l'ouvrage 11

Première partie

PROPRIETES CHIMIQUES ET COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE SUPERFICIEL DE L'URANIUM

1/ Rappel des propriétés chimiques de l'uranium 13
2/ Principaux oxydes d'uranium utilisés : UO_2, "U_3O_8", UO_3 14
3/ Principaux sels d'uranium utilisés 14

3.1/ Uranium tétravalent 14
3.2/ Uranium hexavalent 15

a) sulfate, nitrate, acétate 15
b) préparation des uranylcarbonates 15
c) propriétés des uranylcarbonates 16

4/ Comportement géochimique de l'uranium 17
Mise en solution par les eaux circulantes 17
Précipitation de U à partir de ses solutions 17

Deuxième partie

METHODES DE DOSAGES EMPLOYEES AU COURS DE NOTRE TRAVAIL :

A - Analyse minérale 19

Dosage de Li^+.., Na^+.., K^+.., Mg^{2+}.., ... 19
Ca^{2+}.., Ba^{2+}.., Al^{3+}.., Cr^{3+}.., Mn^{2+}.., ... 20
Fe^{3+}.., Cu^{2+}.., U.., CO_3^{2-}.., PO_4^{3-}.., SO_4^{2-}.., ... 21

B - Elimination de la matière organique 23

C - Méthodes d'analyse organique 24
Composition centésimale.., $-OCH_3$.., $CH_3CO_2^-$ 24

Troisième partie

"LES ACIDES HUMIQUES"

1/ Définition 25
2/ Classification des colloïdes organiques du sol 25
3/ Sources d'acides humiques 26
4/ Extraction des acides humiques 26
5/ Propriétés des acides humiques 27

a) Etat colloïdal 27
b) Aspect extérieur 27
c) Comportement thermique 27
d) Fractionnement 27
e) Analyse spectrophotométrique 27
f) Analyse élémentaire 28
g) Analyse fonctionnelle 29
h) Spectres de diffraction aux rayons X 29
i) Capacité d'échange des bases, étude des humates métalliques 30
j) Poids moléculaire 30
k) Structure 31
l) Conclusion 32

Quatrième partie

CHAPITRE PREMIER

PREPARATION DE NOS ACIDES HUMIQUES ET DES HUMATES METALLIQUES QUI EN DERIVENT. LEURS PROPRIETES.

A - Matière première de départ 33

B - Extraction et purification 33

C - Propriétés du produit obtenu 34

1/ Caractères physiques 34
2/ Perte d'eau par chauffage 34
3/ Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle 34
4/ Analyse élémentaire 36
5/ Spectre de diffraction aux rayons X 36
6/ Capacité d'échange et poids équivalent 37

6.1/ Principe de détermination 37
6.2/ Réactifs employés 37
6.3/ Méthode de dosage 37
6.4/ Comportement des divers réactifs 37
6.5/ Résultats 38
6.6/ Variations de la capacité d'échange 38

7/ Préparation de divers humates alcalins solubles 39

7.1/ Procédés de préparation 39
7.2/ Résultats 40

8/ Préparation d'humates alcalins insolubles 40

8.1/ "Acides humiques formolés" H(Hmf) 40
8.2/ Action de solutions alcalines sur H(Hmf) 41

9/ Préparation d'humates de métaux plurivalents 41

9.1/ Mode d'obtention 41
9.2/ Résultats 42

10/ Essais de fixation d'anions 43

Pages

CHAPITRE DEUXIEME

ETUDE PARTICULIERE DE LA FIXATION DE L'ION URANYLE SUR LES ACIDES HUMIQUES AVEC FORMATION DE COMPOSES INSOLUBLES.

A - Humates d'uranyle 45

1/ Préparation d'humates d'uranyle saturés 45
2/ Interprétation de ces résultats 45
3/ Mécanisme de la fixation de UO_2^{2+} 46
Isothermes de fixation, isothermes d'adsorption 46
Rendement extractif 49
Facteur d'enrichissement 51

4/ Propriétés des humates d'uranyle 51

B - Humates bimétalliques renfermant de l'uranium et un autre cation 52

1/ Formation 52

1.1/ Action des solutions d'uranylcarbonates métalliques sur les acides humiques 52
1.2/ Action des uranylcarbonates sur les humates 52

2/ Composition des humates bimétalliques obtenus 53
3/ Etude du mécanisme de la fixation par H(Hm) et H(Hmf) 55
4/ Etude du mécanisme de la fixation par réaction d'échange entre les uranylcarbonates et les humates renfermant les mêmes cations 57

C - Essai de fixation d'uranium tétravalent par les substances humiques 58

Résultats 59

CHAPITRE TROISIEME

COMPOSES HUMIQUES SOLUBLES D'URANIUM

1/ Action d'une solution d'humate de sodium sur des produits uranifères insolubles 61
2/ Action d'une solution d'humate de sodium sur l'humate d'uranyle 61
3/ Discussion des résultats obtenus 62
4/ Nature de la combinaison urano-humique soluble 63
5/ Propriétés des solutions urano-humiques 64

Conclusion 64

Conclusions générales 67

Bibliographie 71

Table des matières 77

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

OXYDES ET SULFURES NON STOECHIOMETRIQUES

Vu et approuvé :
Nancy, le 21 février 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. ROUBAULT

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 22 février 1962
Le Recteur de l'Académie
Président du Conseil de l'Université
P. IMBS

IMP. LOUIS-JEAN – GAP

Dépôt légal n°240 – 1962